

# **MOCVD-ZnSe-Schichten als Puffer in CuInS<sub>2</sub>-Solarzellen**

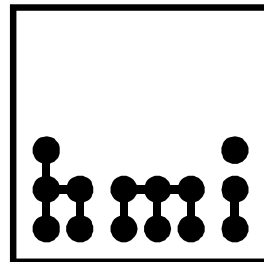
von Diplom-Ingenieurin  
Olga Papathanasiou

von der Fakultät III - Prozesswissenschaften  
der Technischen Universität Berlin  
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften  
- Dr. -Ing.-

genehmigte Dissertation

angefertigt am Hahn-Meitner-Institut, Berlin



**Promotionsausschuss:**

**Vorsitzender:** Prof. Dr. J. Banhart

**Gutachter:** Prof. Dr. F. Ziegler

**Gutachter:** Prof. Dr. M. Ch. Lux-Steiner

**Tag der wissenschaftliche Aussprache:** 25. Februar 2005

**Berlin 2005**

**D 83**



**Für meine Lieblingstochter  
Josephina**





## Kurzfassung

Chalkopyrit-Solarzellen mit  $\text{CuInS}_2$ -Absorber, welcher eine Bandlücke von 1.54 eV aufweist, sind eine viel versprechende Alternative zu  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Solarzellen. Es wurden bisher Wirkungsgrade von 11,4% erzielt [Klaer '98]. Die höchsten Wirkungsgrade werden mit einer nasschemisch abgeschiedenen CdS-Pufferschicht erreicht. Aufgrund der hohen Ansprüche an die Umweltverträglichkeit der Solarzellen, soll das Schwermetall Kadmium durch ein weniger umweltbedenkliches Material ersetzt werden.

In der vorliegenden Arbeit wird erstmalig als Alternative zum CdS-Puffer für die  $\text{CuInS}_2$ -Solarzellen ein ZnSe-Puffer untersucht, welcher mittels metallorganischer chemischer Gasphasendeposition (MOCVD) abgeschieden wird. Der MOCVD-Prozess ist ein trockenes Herstellungsverfahren, welches in einen automatisierten, industriellen Prozess integrierbar ist. Hinzu kommt, dass es auf große Flächen hoch skalierbar und daher von wirtschaftlicher Bedeutung ist.

Die Verbindung ZnSe lässt aufgrund der größeren Bandlücke von 2.67 eV eine erhöhte Transparenz im kurzwelligen Bereich des Sonnenspektrums zu.

Messungen des Bandverlaufs zwischen CdS und  $\text{CuInS}_2$  ergeben einen negativen Bandversatz, der zu erhöhter Rekombination an der Grenzfläche führt. Mittels photoelektronenspektroskopischer Messungen ist erstmalig die Bestimmung der Valenzband- und Leitungsbanddiskontinuität am  $\text{ZnSe/CuInS}_2$ -Heterokontakt gelungen. Die Valenzbanddiskontinuität beträgt  $\Delta E_V = -0.4 \pm 0.2$  eV, und daraus ergibt sich eine Leitungsbanddiskontinuität von  $\Delta E_L = 0.8 \pm 0.2$  eV. Ein solcher Bandverlauf kann eine Inversion der Grenzfläche und damit eine Unterdrückung der Grenzflächenrekombination bewirken.

Durch die Untersuchung des Einflusses der Depositionszeit und Depositionstemperatur auf die Wirkungsgrade der Solarzellen erfolgt eine Optimierung der ZnSe-Puffer. Temperaturabhängige Strom- Spannungsmessungen ergeben, dass die Rekombinationsmechanismen sich zwischen optimierten ZnSe- und CdS-Puffer nicht unterscheiden. Dabei zeigt sich, dass  $\text{CuInS}_2$ -Absorber mit optimierten ZnSe-Puffer (250°C/6min) unvollständig oder sehr dünn (<2 nm) mit ZnSe bedeckt sind. Höhere Depositionstemperaturen und/oder längere Depositionszeiten führen zur Degradation des  $\text{CuInS}_2$ -Absorbers und zur Verschlechterung der Solarzellenparameter. Es kommt zur Diffusion von Kupfer und Indium in die ZnSe-Pufferschicht. Die In-Diffusion wird anhand von ERDA-Messungen nachgewiesen. Dabei ist diese sehr viel schwächer als die Cu-Diffusion, wie die EDX Messungen am Schichtquerschnitt zeigen. Schwefel wird an ausgeheizten 1  $\mu\text{m}$  dicken ZnSe-Schichten in bis zu 150 nm Tiefe mittels XES am Synchrotron detektiert.

Die Interdiffusion beeinflusst die Wirkungsweise der  $\text{CuInS}_2$ -Solarzellen mit ZnSe-Puffer.

Die Solarzellen mit optimierten, wenn auch unvollständigen ZnSe-Puffer zeigen im Gegensatz zu CdS-Referenzsolarzellen kein Durchbruchverhalten bei negativer Vorspannung. Sie erreichen 82% des Wirkungsgrads der Referenzsolarzellen mit CdS-Puffer.



# Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis .....	1
1. Einleitung .....	3
2. Grundlagen .....	7
2.1 Materialphysikalische Grundlagen .....	7
2.1.1 Materialeigenschaften von ZnSe .....	7
2.1.2 Materialeigenschaften des CuInS <sub>2</sub> .....	8
2.1.3 Aufbau und Wirkungsweise der CuInS <sub>2</sub> -Dünnschichtsolarzellen.....	9
2.1.3.1 Kennlinien und Diodenparameter.....	12
2.1.3.2 Elektronischer Bandverlauf der Sulfid – basierten Chalkopyrit - Dünnschichtsolarzelle .....	15
2.2 Präparation mittels MOCVD.....	17
2.2.1 Prinzip des MOCVD- Prozesses.....	17
2.2.2 Die MOCVD-Anlage .....	20
2.3 Charakterisierungsmethoden.....	23
2.3.1 Materialcharakterisierung .....	23
2.3.1.1 Elastische Rückstreuung zur Bestimmung von Elementtiefenprofilen .....	23
2.3.1.2 Raster- Elektronen- Mikroskopie zur Morphologieanalyse.....	25
2.3.1.3 Röntgendiffraktometrie zur Kristallphasenanalyse.....	26
2.3.1.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zur Strukturuntersuchung .....	28
2.3.1.5 Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) zur Elementanalyse .....	29
2.3.1.6 Photoelektronenspektroskopie zur Bestimmung der Bandanpassung .....	29
2.3.2 Solarzellencharakterisierung .....	33
2.3.2.1 Quantenausbeute .....	33
2.3.2.2 Rekombinationsmechanismen .....	34
2.3.2.3 Bestimmung von Strominhomogenitäten in Solarzellen mittels IR-Thermographie	37
3. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion.....	39
3.1 MOCVD von ZnSe auf CuInS <sub>2</sub> .....	39
3.1.1 Wachstum von ZnSe auf epitaktischem CuInS <sub>2</sub> und GaAs-Wafern.....	39
3.1.2 Wachstum von ZnSe auf polykristallinem CuInS <sub>2</sub> .....	44
3.2 Elektronische und chemische Eigenschaften der ZnSe-Schichten und des Heteroübergangs .....	51
3.2.1 Oberflächencharakterisierung des optimierten ZnSe-Puffers.....	51
3.2.2 Elektronischer Bandverlauf an der Heterogrenzfläche ZnSe/CIS.....	53
3.2.2.1 Evolution der Valenzbanddiskontinuität.....	54
3.2.3 Interdiffusion am Heterokontakt.....	59
3.3 CuInS <sub>2</sub> -Solarzellen mit ZnSe-Puffer.....	66
3.3.1 Einfluss der Depositionstemperatur und –dauer .....	66
3.3.2 CIS-Solarzellen mit optimiertem ZnSe-Puffer .....	68
3.3.2.1 Spektrale Quantenausbeute .....	70
3.3.2.2 Reproduzierbarkeit.....	71
3.3.3 Rekombinationsmechanismen der CIS-Solarzellen mit MOCVD-ZnSe-Puffer .....	74
4. Zusammenfassung und Folgerungen .....	81
<b>ANHANG A</b> .....	83
Abkürzungen.....	83
<b>ANHANG B</b> .....	85
Phasendiagramme .....	85
<b>ANHANG C</b> .....	87
Auflösungsvermögen der EDX-Methode .....	87
<b>Literaturverzeichnis</b> .....	89



# 1 Einleitung

Erneuerbare Energien gewinnen angesichts der weltweiten Selbstverpflichtung zum Klimaschutz und abnehmender fossiler Energiere Ressourcen zunehmend an Bedeutung. Die photovoltaische Energiegewinnung nimmt dabei wegen ihrer großen Akzeptanz in der Bevölkerung und der Möglichkeit der dezentralen Auslegung eine besondere Rolle ein.

In den letzten Jahren ist der Photovoltaik-Markt insbesondere in der Bundesrepublik Deutschland stark gewachsen. Deutschland ist nach Japan weltweit der zweitgrößte Photovoltaik-Markt und mit Abstand der größte Europas. Im Jahr 2004 wird die gesamte installierte Leistung rund 700 MWp geschätzt ([www.bsi-solar.de](http://www.bsi-solar.de)). Im Jahr 2003 waren es noch 420 MWp. Diese Wachstumsraten sind durch die deutsche Förderpolitik stimuliert, die die hohen Stromerzeugungskosten im Vergleich zu anderen Energietechnologien auszugleichen versucht. Die Kosten von ca. 4 €/Wp lassen die Photovoltaik als nicht konkurrenzfähig im Vergleich zu auf fossilen Brennstoffen basierenden Technologien erscheinen, trotz der vernachlässigbaren Betriebskosten der Photovoltaik-Anlagen. Bei der herkömmlichen Silizium-Technologie ist der große Bedarf an hochwertigem Material und Energie ein wesentlicher Kostenfaktor. Silizium ist ein indirekter Halbleiter, der langwelliges Licht mit Photonenenergie oberhalb der Bandlücke nur schwach absorbiert. Damit ausreichend große Anteile des Sonnenlichts in elektrische Energie umgewandelt werden, sind 50 µm hochreines Silizium notwendig. Die typischen Silizium-Solarzellen-Schichtdicken liegen bei 200 µm bis 300 µm, um genügend Stabilität zu erhalten. Aufgrund der großen Nachfrage nach Si-Modulen kommt es dazu, dass zurzeit Knappheit an Silizium für die Solarzellenproduktion herrscht und Lieferverzögerungen von bis zu einem Jahr vorkommen, welche den Photovoltaikmarkt bremsen. Perspektivisch werden daher andere Solarzellen-Materialien benötigt. Dabei werden den materialärmeren Dünnschichtsolarzellen große Chancen eingeräumt.

Eine viel versprechende Alternative zu Silizium-Solarzellen stellen Dünnschichtsolarzellen mit Chalkopyriten der Zusammensetzung  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  als photoaktive Schicht dar. Chalkopyrite sind direkte Halbleiter, die durch ein hohes Absorptionsvermögen von  $10^5 \text{cm}^{-1}$  (0.1 eV oberhalb der Bandlücke) gekennzeichnet sind. Im Vergleich zu Silizium mit indirekter Bandlücke und dadurch bedingtem niedrigem Absorptionskoeffizienten von  $10^2 \text{cm}^{-1}$  (0.1 eV oberhalb der Bandlücke) sind 100-mal dünnere Schichten ausreichend, um einen vergleichbaren Teil des Sonnenlichts zu absorbieren. Diese dünnen Schichten können in polykristalliner Form bei moderaten Depositionstemperaturen (500°C) auf kostengünstige Substrate aufgebracht werden. Damit haben die Chalkopyrit-basierten Solarzellen das Potential, die Produktionskosten zu reduzieren und die Energieamortisationszeiten von 4 Jahren auf 1.5 Jahre zu verkürzen.

Die Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzelle wird wie folgt realisiert:

Auf ein mit Molybdän beschichtetes Glas-Substrat wird ein p-leitender Chalkopyrit in polykristalliner Form als photoaktive Schicht aufgebracht. Als n-leitende Schicht dient ZnO,

das aufgrund seiner Transparenz im optischen und infraroten Spektralbereich „Fenster“ genannt wird. Die höchsten Wirkungsgrade von bis zu 19,5 % [Ramanathan] werden dabei mit Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-basierten Solarzellen erreicht, bei denen die Bandlücke des Chalkopyriten zwischen 1,1 eV und 1,2 eV liegt.

Solarzellen mit CuInS<sub>2</sub>-Absorber, welcher eine Bandlücke von 1.54eV aufweist, sind eine viel versprechende Alternative zu Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>. Aufgrund der hohen Bandlücke haben die Solarzellen eine höhere Leerlaufspannung, die zu Effizienzsteigerung aufgrund niedriger Serienwiderstandsverluste bei der Modulverschaltung führt. Auch die Temperaturempfindlichkeit der Leerlaufspannung ist bei großen Bandlücken geringer. Die CuInS<sub>2</sub>-Absorber werden in einem schnellen thermischen Prozess (Rapid Thermal Process, RTP) in einer reaktiven Schwefel-Atmosphäre aus Cu- und In-Vorläuferschichten, die auf das Substrat aufgesputtert wurden, hergestellt [Klaer '98]. Dieser sequentielle Herstellungsprozess ist gut skalierbar und bildet die Grundlage einer Pilotproduktion von CuInS<sub>2</sub>-basierten Solarmodulen. Mit CuInS<sub>2</sub>-basierten Solarzellen wurden bisher Wirkungsgrade von 11,4% erzielt [Klaer '98].

Die höchsten Wirkungsgrade werden mit einer wenige Nanometer dicken Pufferschicht zwischen dem Chalkopyrit-Absorber und der ZnO-Fensterschicht erreicht. Hierfür wird in der Regel eine nasschemisch abgeschiedene CdS-Schicht verwendet. Aufgrund der hohen Ansprüche an die Umweltverträglichkeit der Solarzellen soll das Schwermetall Kadmium durch ein weniger umweltbedenkliches Material ersetzt werden.

In der vorliegenden Arbeit wird als Alternative zum CdS-Puffer für die CuInS<sub>2</sub>-Solarzellen erstmalig ZnSe untersucht, welches mittels metalorganische chemischer Gasphasen-deposition (MOCVD) abgeschieden wird; ZnSe ist weniger umweltbelastend und führt auch langfristig nicht zu Gesundheitsschäden.

Die Verbindung ZnSe bietet im Vergleich zu CdS eine geringere Gitterfehlangepassung zu CuInS<sub>2</sub> und lässt aufgrund der größeren Bandlücke von 2.67 eV eine erhöhte Transparenz im kurzwelligen Bereich des Sonnenspektrums erwarten. Messungen des Bandverlaufs zwischen CdS und CuInS<sub>2</sub> ergeben einen negativen Bandversatz (Cliff), der zu erhöhter Rekombination an der Grenzfläche führt. Beim Heteroübergang ZnSe/CuInS<sub>2</sub> wird erwartet, dass es einen positiven Bandversatz (Spike) zu CuInS<sub>2</sub> ausbildet. Ein solcher Bandverlauf sollte eine Inversion der Grenzfläche und damit eine Unterdrückung der Grenzflächenrekombination bewirken. Es werden somit Solarzellen mit höheren Wirkungsgraden erwartet. Der MOCVD-Prozess ist ein trockenes Herstellungsverfahren, welches in einen automatisierten, industriellen Prozess integrierbar ist. Hinzu kommt, dass es auf große Flächen hochskalierbar und daher von wirtschaftlicher Bedeutung ist.

Diese Arbeit gliedert sich wie folgt:

In **Kapitel 2** werden zunächst die wichtigsten Materialeigenschaften des ZnSe und des CuInS<sub>2</sub> sowie Wirkungsweise, Aufbau und Präparation der in dieser Arbeit untersuchten CuInS<sub>2</sub>-Dünnschicht-Solarzellen beschrieben. Des Weiteren wird die Präparation der Pufferschichten mittels MOCVD erklärt und die MOCVD-Anlage vorgestellt.

Im zweiten Teil dieses Kapitels werden die theoretischen Grundlagen der Charakterisierungsmethoden für das Verständnis der folgenden Kapitel erläutert.

Die experimentellen Ergebnisse sowohl des Wachstums des ZnSe auf epitaktischem und polykristallinem CuInS<sub>2</sub> als auch der Charakterisierung der gewachsenen ZnSe-Schichten und der CuInS<sub>2</sub>-Solarzellen mit ZnSe-Puffer werden in **Kapitel 3** vorgestellt.

Die Dicke und Morphologie der ZnSe-Schichten wird in Abhängigkeit von den Wachstumsbedingungen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht. Experimente zur Interdiffusion der Elemente und zur Bestimmung des Bandverlaufs sind empfindlich gegenüber Variation in den Schichtdicken der unterschiedlichen Schichtfolgen. Solche Versuche benötigen deswegen eine glatte Grenzfläche zwischen Puffer und Substrat, wie sie durch die Präparation der ZnSe-Schicht auf einer epitaktischen CuInS<sub>2</sub>-Schicht erzielt wird. Die Interdiffusion wurde mittels Elementtiefenprofile untersucht, welche durch energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) und elastische Rückstreudetektionanalyse (ERDA) erstellt wurden. Es tritt Interdiffusion zwischen der ZnSe-Pufferschicht und dem CuInS<sub>2</sub>-Absorber unter thermischer Belastung auf. Die oberflächennahe Interdiffusion wurde am Synchrotron mittels Röntgenemissionspektroskopie (XES) vermessen. Mit den auf epitaktischem CuInS<sub>2</sub> gewachsenen ZnSe-Schichten konnte erstmalig der Bandverlauf am Heteroübergang ZnSe/CuInS<sub>2</sub> durch Photoelektronenspektroskopie bestimmt werden.

Die Optimierung des ZnSe-Puffers für die CuInS<sub>2</sub>-Solarzelle erfolgte anhand der Analyse der IV-Kennlinien und der daraus abgeleiteten Solarzellenparameter. Der dominierende Rekombinationsmechanismus der Solarzellen mit optimiertem ZnSe-Puffer ist aus temperatur- und intensitätsabhängigen Strom-Spannungs-Kennlinienmessungen (IV-T) ermittelt worden.

In **Kapitel 4** werden die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zusammengefasst und ein Ausblick auf die Ansätze gegeben, die aus dieser Arbeit folgen und zur Optimierung der CuInS<sub>2</sub>-basierten Solarzellen mit ZnSe-Puffer beitragen können.





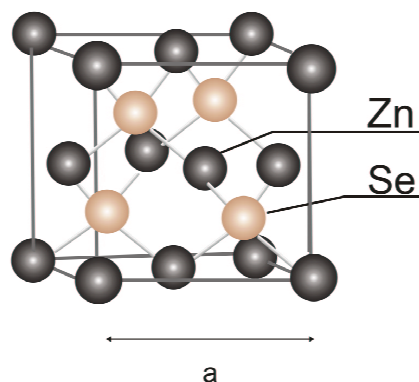
## 2 Grundlagen

### 2.1 Materialphysikalische Grundlagen

In diesem Kapitel werden zuerst die aus der Literatur bekannten Materialeigenschaften von ZnSe und CuInS<sub>2</sub> referiert. Im zweiten Teil werden der Aufbau, die Wirkungsweise und die Herstellung der hier verwendeten Sulfid-basierenden Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen beschrieben. Hierdurch werden die Grundlagen zum Verständnis der späteren Kapitel geschaffen, in denen die Optimierung der in dieser Arbeit präparierten ZnSe-Puffer für die CuInS<sub>2</sub>-Solarzellen und die elektrische Charakterisierung dieser Solarzellen vorgestellt wird.

#### 2.1.1 Materialeigenschaften von ZnSe

ZnSe kristallisiert je nach Wachstumstemperatur in Wurtzit oder Zinkblendestruktur, wobei die letztere die stabile Phase bei Temperaturen unterhalb von 1425 °C ist [Lux-Steiner '91; Okada '95] (siehe Anhang B). Gemäß dem Phasendiagramm des Zn-Se-Systems liegt die Abweichung von der Stöchiometrie unter einem Atomprozent und es treten keine Mischphasen auf [Hartmann '82]. Die Schmelztemperatur von kubischen ZnSe beträgt 1526 °C [Knacke '91]. Die Zinkblende-Struktur geht aus zwei kubisch flächenzentrierten Gittern hervor, die abwechselnd mit Zn und Se besetzt sind und um den Vektor  $(1/4, 1/4, 1/4)$ , also entlang der Raumdiagonale, gegeneinander verschoben sind. Die tetraedrische Grundstruktur im ZnSe entsteht durch die Ausbildung von  $sp^3$ -Hybridorbitalen. Aufgrund der Differenz der Elektronegativitäten von Zn und Se enthalten die Bindungen auch einen ionischen Anteil von 15% [Aven '67]. In Abbildung 2.1 ist die kubische Zinkblendestruktur von ZnSe dargestellt. Die Gitterkonstante der Elementarzelle beträgt  $a = 5.67 \text{ \AA}$  [Bhargava '97].



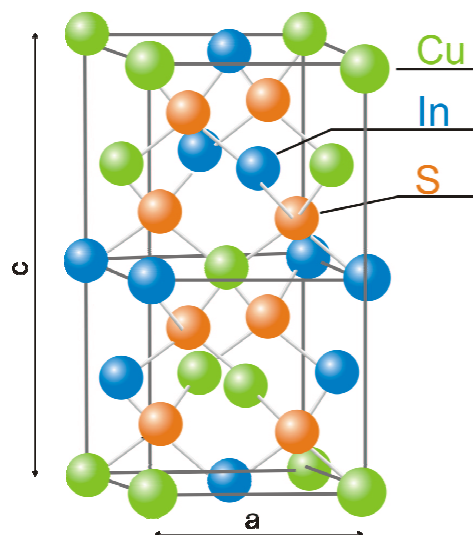
**Abbildung 2.1:** Kubische Elementarzelle der Zinkblende-Struktur.

ZnSe ist ein II-VI Halbleiter mit direkter optischer Bandlücke  $E_G = 2.67 \text{ eV}$  bei Raumtemperatur [Bhargava '97]. Aufgrund der direkten Bandlücke hat ZnSe einen hohen optischen Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  von  $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  (100 meV oberhalb der Bandlücke) [Landolt-Börnstein '82a]. Wegen der großen Bandlücke sowie der guten Gitteranpassung zu  $\text{CuInS}_2$  (-2,6%) ist ZnSe ideal für die Anwendung als Puffer in Dünnschichtsolarzellen.

Das ZnSe ( $n=10^{-4} \text{ cm}^{-3}$ ) tendiert zur n-Leitung, da sich Selenfehlstellen bilden, die als Donatoren wirken [Tyagi '92]. Die gezielte Dotierung von ZnSe erfolgt üblicherweise durch das Einbringen von Fremdatomen in das Kristallgitter. Für die p-Leitung bieten sich grundsätzlich die Elemente der Gruppe Ia (z.B.: Li, K, Na) an, die substitutionell auf Kationengitterplätzen (Zinkplätze) eingebaut werden, oder Elemente der Gruppe V (z.B.: N, P, As), die substitutionell Anionengitterplätze (Selenplätze) besetzen. Die p-Dotierung bei ZnSe mit Fremdatomen ist allerdings schwierig, da ZnSe zur Selbstkompensation neigt [Mandel '64]. Für die n-Leitung können prinzipiell Elemente der Gruppe IIIa (z.B.: In, Al, Ga) auf Zinkplätzen oder Elemente der Gruppe VIIa (z.B.: Cl, Br, I) auf Selenplätzen dienen.

### 2.1.2 Materialeigenschaften des $\text{CuInS}_2$

$\text{CuInS}_2$  gehört zu der Gruppe der I-III-VI<sub>2</sub>-Verbindungshalbleiter mit Chalkopyrit-Struktur. Diese Struktur ist der Zinkblende-Struktur ähnlich. Die Einheitszelle ist im Vergleich zur Zinkblende-Struktur verdoppelt mit abwechselnder Besetzung der Metallgitterplätze durch Cu und In (siehe Abbildung 2.2).



**Abbildung 2.2:** Kristallstruktur von  $\text{CuInS}_2$ .

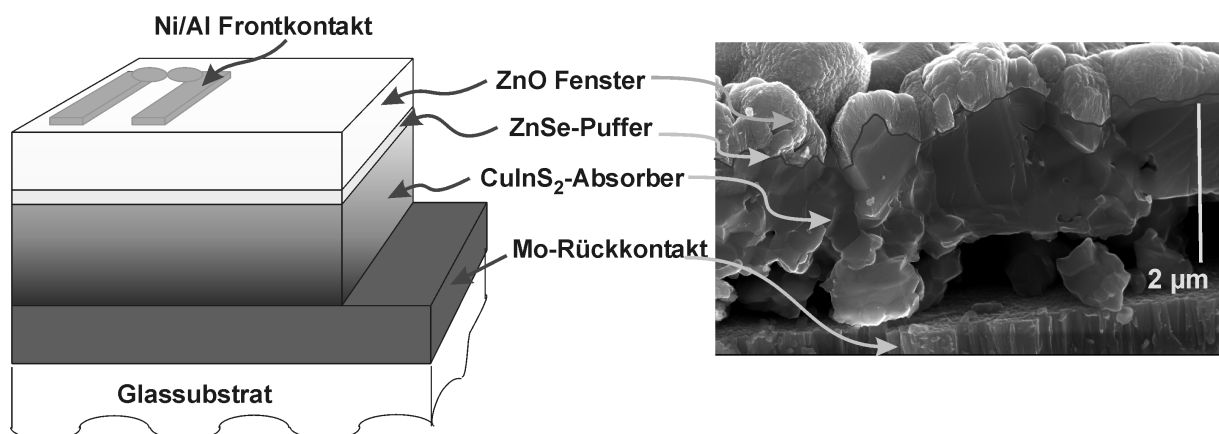
$\text{CuInS}_2$  ist ein direkter Halbleiter. Die Bindungen basieren auf  $sp^3$ -Hybridisierungen, wobei auch  $\text{Cu}^{3d}$ -Orbitale zur Oberkante des Valenzbandes beitragen. Es wird vermutet, dass dieser Beitrag für die deutlich kleineren Bandlücken der Cu-Chalkopyrite im Vergleich zu ihren II-VI-Analoga verantwortlich ist [Jaffe '83]. Für  $\text{CuInS}_2$  verschwindet die Kristallfeld-

Aufspaltung und das Valenzband ist zweifach entartet. Die erste direkte Bandlücke wird mit Werten zwischen 1,50 eV und 1,54 eV angegeben [Jaffe '83; Klenk '97; Landolt-Börnstein '82b; Shay '72].

Neben den  $\text{CuInS}_2$  existiert nur noch eine andere ternäre Phase, das  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ , welche eine Spinell-Struktur aufweist. Die  $\text{CuInS}_2$ -Phase erstreckt sich über einen weiten Kompositionsbereich. Eine Abweichung von 2 mol% auf der In-reichen Seite ist möglich, ohne dass es zur Ausbildung sekundärer Phasen kommt. Cu-Überschuss führt sofort zur Bildung von Kupfersulfiden als Fremdphase, welche durch KCN-Ätzen entfernt werden kann.

### 2.1.3 Aufbau und Wirkungsweise der $\text{CuInS}_2$ -Dünnschichtsolarzellen

In Abbildung 2.3 ist der typische Aufbau einer  $\text{CuInS}_2$ -Dünnschichtsolarzelle schematisch dargestellt. Auf einem mit Molybdän besputterten Glas-Substrat (ca. 1  $\mu\text{m}$  dick), welches als Rückkontakt dient, sind die photovoltaischen Schichten aufgebracht.



**Abbildung 2.3:** Schematischer Aufbau einer Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzelle (links) und REM-Querschnittsaufnahme einer CIS-Solarzelle mit ZnSe-Puffer (rechts). Die Auflösung der REM-Aufnahme reicht nicht aus, um die Pufferschicht zu erkennen, deshalb ist sie an der Absorber/ZnO - Grenzschicht schwarz angedeutet.

Die Generierung der Elektron-Loch-Paare erfolgt unter Beleuchtung mit Photonen der Energie  $E_{ph}$  oberhalb der Absorberbandlücke  $E_G$  mit:

$$E_{ph} = h\nu \geq E_G, \quad (2.1)$$

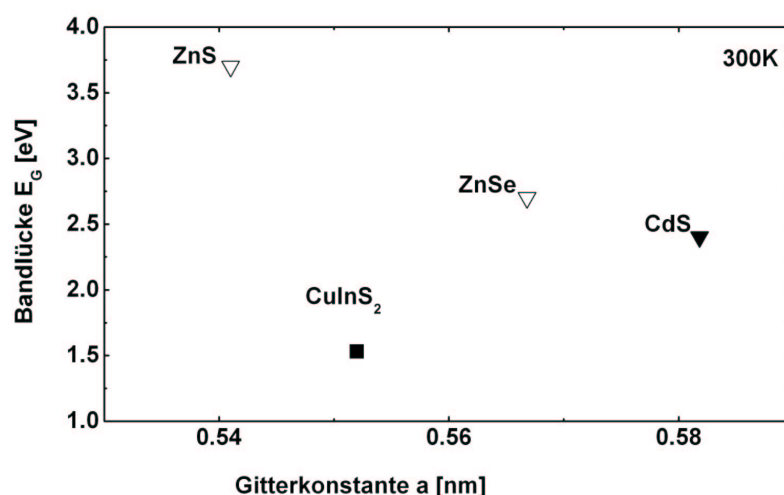
wobei  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum und  $\nu$  die Frequenz der Strahlung ist [Sze '81].

Dadurch, dass Chalkopyrite direkte Halbleiter mit hohem Absorptionsvermögen sind, genügen bereits Schichtdicken von 1  $\mu\text{m}$  zur Absorption des AM 1.5 Sonnenspektrums, welches um Absorptions- und Streuverluste in der Erdatmosphäre korrigiert ist und dem ein mittlerer Einstrahlwinkel von 45° zugrunde liegt.

Die  $\text{CuInS}_2$ -Absorberschicht wird in zwei Prozessschritten hergestellt. Zuerst werden Cu und In auf das mit Molybdän beschichtete Glas aufgesputtert. Im zweiten Schritt wird diese Vorläuferschicht unter Schwefel-Atmosphäre mit einer hohen Heizrate (engl.: rapid thermal process, RTP) auf eine Temperatur von ca.  $500^\circ\text{C}$  aufgeheizt, dabei entsteht eine  $2\text{--}3\ \mu\text{m}$  dicke Cu-reiche  $\text{CuInS}_2$ -Schicht [Klaer '98]. Zur Lichtabsorption reicht zwar eine Schichtdicke von  $1\ \mu\text{m}$ , dennoch ist die Absorberqualität nach dem Rückkontakt schlecht im Bereich des sichtbaren Spektrums; um gute Absorberqualität im Bereich der Ladungsträgergeneration zu erhalten, werden dickere Schichten hergestellt. Die durch Cu-Überschuss entstandene Kupfersulfid-Schicht wird im KCN-Bad abgeätzt.

Den  $n/n^+$ -dotierten Heteropartner bildet das  $\text{ZnO}$ , das zur Materialklasse der TCO (engl.: transparent conductive oxides) gehört. Diese Schicht wird auch Fensterschicht genannt, da das  $\text{ZnO}$  aufgrund seiner großen Bandlücke von  $E_G = 3.4\ \text{eV}$  [Ruckh '94; Studenikin '98] den größten Teil des Sonnenspektrums durchlässt. Das  $\text{ZnO}$  wird durch Sputtertechnik aufgebracht. Zuerst wird eine ca.  $100\ \text{nm}$  dünne intrinsische  $\text{ZnO}$  Schicht (i- $\text{ZnO}$ ) aufgebracht und darauf eine ca.  $400\ \text{nm}$  dicke Ga-dotierte  $\text{ZnO}$  Schicht abgeschieden. Die i- $\text{ZnO}$  Schicht dient sowohl als Diffusionsbarriere für Ga als auch zur Verringerung von Parallelwiderstandsverlusten [Rau 01].

Eine  $5\text{--}60\ \text{nm}$  dünne Pufferschicht zwischen dem p-leitenden  $\text{CuInS}_2$  und dem n-leitenden transparenten  $\text{ZnO}$  bewirkt eine Verbesserung des Wirkungsgrades. Die zurzeit besten Solarzellen auf der Basis von  $\text{CuInS}_2$  [Klaer '98; Siemer '01] werden mit einem  $\text{CdS}$ -Puffer hergestellt. Die  $\text{CdS}$ -Schicht wird mittels chemischer Badabscheidung (engl.: chemical bath deposition, CBD) hergestellt. Für eine breite Anwendung der Solarzellen soll jedoch das umweltbedenkliche Cadmium durch ein weniger belastendes Material ersetzt werden.



**Abbildung 2.4:** Bandlücke über der Gitterkonstante für  $\text{CuInS}_2$ -Absorber und die als Puffer eingesetzten Verbindungen  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{ZnS}$  und  $\text{CdS}$  [Yamada '98]

Abbildung 2.4 zeigt die Gitterkonstanten und Bandlücken typischer Puffermaterialien vergleichend mit  $\text{CuInS}_2$ .

Für die Pufferschicht werden verschiedene Funktionen diskutiert:

- Mechanischer Schutz des Absorbers: Beim Aufbringen der  $\text{ZnO}$ -Fensterschicht mit dem Sputter-Verfahren können die auftreffenden Teilchen mit ihrer kinetischen Energie Defekte an der Absorberoberfläche verursachen. Die Pufferschicht kann die Chalkopyritschicht davor schützen.
- Gitteranpassung:  $\text{ZnSe}$  weist zum CIS eine bessere Gitteranpassung auf als  $\text{CdS}$  (siehe Abbildung 2.4). Die Konzentration der Grenzflächenzustände ist bei einer kleineren Dichte an Gitterfehlanspassungen vermindert.
- Bandanpassung: An der Grenzfläche zwischen  $\text{ZnO}$  und  $\text{CuInS}_2$ -Absorber tritt ein negativer Bandversatz auf [Reiß '02], der die Rekombinationsstromdichte über Zustände an der Heterogrenzfläche erhöht (siehe Kapitel 2.1.3.2). Dieser negative Bandversatz kann durch den Einbau einer Pufferschicht verringert ( $\text{CdS}$ -Puffer) oder sogar ins Positive gekehrt werden ( $\text{ZnSe}$ -Puffer). Ein positiver Bandversatz unterdrückt die Rekombination an der Heterogrenzfläche.
- Dotierung des Absorbers: Die Absorberoberfläche wird durch die Pufferschicht stark n-dotiert [Nakada '99; Ramanathan '98b], wodurch der pn-Übergang von der Grenzschicht in den Absorber versetzt wird. Rekombinationen von freien Elektronen an Störstellen der Grenzschicht, welche sich äußerst kritisch auf den Wirkungsgrad der Solarzelle auswirken, werden somit vermindert.
- Grenzflächenzustände: Bei der Abscheidung der Pufferschicht werden Grenzflächenzustände an der Absorberoberfläche modifiziert. Durch die reduzierende Wirkung der chemischen Badabscheidung können donatorische Störstellen entstehen [Rau '99]. Dadurch kann das Fermi-niveau näher zum Leitungsband hin geschoben werden, wodurch die Rekombinationsverluste vermindert werden können [Klenk '01].

Der Frontkontakt besteht bei Solarzellen im Labormaßstab aus einem Stromsammlungsgitter einer  $\text{Ni/Al}$  aufgedampften Schichtfolge mit Dicken von je 10 nm und 1  $\mu\text{m}$ . Der ohmsche Kontakt wird durch die  $\text{Al}$ -Schicht hergestellt. Die  $\text{Ni}$ -Schicht dient zur Verhinderung der Oxidation des  $\text{Al}$  durch Sauerstoff aus dem  $\text{ZnO}$ .

### 2.1.3.1 Kennlinien und Diodenparameter

Das Strom-Spannungsverhalten  $J(U)$  eines pn-Übergangs wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$J(U) = J_0(e^{(eU/AkT)} - 1) \quad (2.2)$$

Mit wachsender positiver Spannung steigt der Diodenstrom exponentiell an (Diffusionsstrom der Majoritätsträger, Durchlassrichtung), bei negativer Spannung fließt bis zu der Durchbruchspannung nur ein sehr geringer Sperrstrom (Feldstrom der Minoritätsladungsträger, Sperrrichtung). Oberhalb der Durchbruchspannung ist die Bandverbiegung so stark, dass Majoritätsladungsträger durch die Potenzialbarriere in das jeweils andere Gebiet tunneln und die Sperrung aufheben [Lewerenz '95].

Dabei wird die Größe  $J_0$  als Sperrsättigungsstromdichte bezeichnet. Sie beschreibt die Stromdichte, an die sich der Strom in Sperrrichtung asymptotisch annähert.  $U$  steht für die Spannung,  $T$  für die Temperatur (in K),  $e$  ist die Elementarladung und  $k$  die Boltzmannkonstante. Der Idealitätsfaktor  $A$  beschreibt die Abweichung der I-U-Charakteristik vom Idealverhalten eines pn-Übergangs und ist im Idealfall gleich 1. In diesem Fall wird nur der strahlende Rekombinationsmechanismus zugelassen.

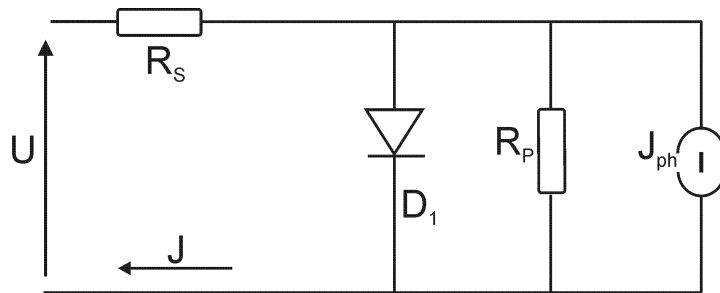
Die Elektron-Loch-Paare eines realen Übergangs können aber über zusätzliche Rekombinationsmechanismen verloren gehen. Dies wird durch den Diodenqualitätsfaktor  $A$  berücksichtigt. Dessen Temperaturabhängigkeit und Absolutwert geben Aufschluss über den dominierenden Rekombinationsmechanismus. Tabelle 2.1 (Kapitel 2.3.2.2) gibt einen Überblick über die möglichen Rekombinationsmechanismen und die damit verbundenen Absolutwerte des Diodenfaktors bzw. dessen jeweilige Temperaturabhängigkeit.

In realen Solarzellen können weiterhin Kurzschlüsse an Korngrenzen, am Rand und an kleinen Löchern, im Nanometerbereich (Pinholes) entstehen, die aufgrund ihres ohmschen Charakters die Eigenschaften der Solarzelle beeinflussen. Diese Verlustmechanismen werden in einem Modell als Parallelwiderstand  $R_p$  zusammengefasst. Zusätzlich findet ein Spannungsabfall statt, dessen Größe sowohl durch die Leitfähigkeit der einzelnen Schichten als auch durch den jeweiligen Kontaktwiderstand verursacht wird. Dieser kann durch einen Serienwiderstand  $R_s$  beschrieben werden. Unter diesen Berücksichtigungen kann durch die Diodenstromdichte der Solarzelle durch folgende Gleichung beschrieben werden [Goetzberger '97]:

$$J(U) = J_0 \left( e^{\frac{e(U - R_s J(U))}{AkT}} - 1 \right) + \frac{U - J(U)R_s}{R_p} - J_{ph} \quad (2.3)$$

$J_{ph}$  beschreibt dabei die bei Beleuchtung fließende Photostromdichte.

Abbildung 2.5 zeigt das Ersatzbild einer realen Solarzelle mit einem dominierenden Rekombinationsmechanismus:



**Abbildung 2.5:** Ersatzbild einer realen Solarzelle im Eindiodenmodell

Maximale Wirkungsgrade werden für  $R_P \rightarrow \infty$  und  $R_S \rightarrow 0$  erreicht, mit steigendem Serienwiderstand sinkt der Füllfaktor, da die Stromdichte schneller ansteigt [Fahrenbruch '83].

In Abbildung 2.6 sind die Hell- und Dunkelkennlinien einer Solarzelle wiedergegeben. Schließt man die Zelle unter Beleuchtung kurz, kann die Ladung abfließen, es ergibt sich die Kurzschlussstromdichte  $J_{sc}$ .

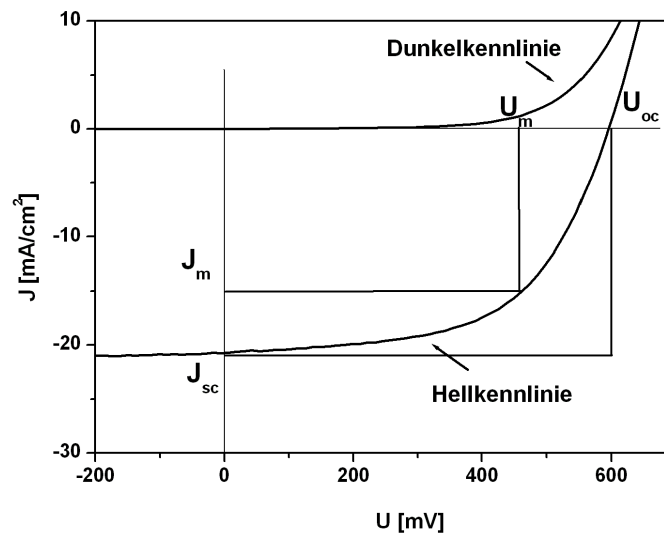
Die Hellkennlinie der Solarzelle ist gegenüber der Diodenkennlinie um die von der Beleuchtung abhängige Kurzschlussstromdichte  $J_{sc}$  nach unten verschoben:

$$J(U) = J_0 \left( e^{\frac{e(U - R_S J(U))}{AKT}} - 1 \right) + \frac{U - J(U)R_S}{R_P} - J_{sc} \quad (2.4)$$

Die Leerlaufspannung  $U_{oc}$  ist diejenige Spannung, welche an der Diode anliegt, wenn sich der Diodenstrom und der Photostrom gerade gegenseitig kompensieren. Für  $J = 0A$  (Leerlaufspannung) sind Diodenstromdichte und Photostromdichte betragsmäßig gleich groß. Aus Gleichung (2.2) folgt:

$$U_{oc} = \frac{AKT}{e} \ln \left( \frac{J_{ph}}{J_0} + 1 \right) \quad (2.5)$$

Bei welcher Spannung dieses eintritt, ist folglich stark von der Spannungsabhängigkeit der Dioden- bzw. Rekombinationsstromdichte abhängig, wobei eine niedrige Sperrsättigungs-Stromdichte  $J_0$  zu höheren Leerlaufspannungen  $U_{oc}$  führt. Im Bändermodell bewirkt das einfallende Licht eine Verringerung der Bandverbiegung. Die Bänder gleichen sich im extremen Fall an, wenn von den Photonen so viele Elektron-Loch-Paare generiert werden, dass das Raumfeld vollständig abgebaut wird (Leerlaufspannung).



**Abbildung 2.6:** Hell- und Dunkelkennlinie einer CuInS<sub>2</sub> Solarzelle mit ZnSe-Puffer.

Die entnehmbare elektrische Leistung  $P_{el}$  eines beleuchteten Übergangs ist lastabhängig. Die maximale Leistung beträgt:

$$P_{el} = U_m J_m \quad (2.6)$$

Dies entspricht dem Rechteck maximaler Fläche zwischen den Achsen und der Kennlinie (siehe Abbildung 2.6).

Als Füllfaktor FF wird der Quotient:

$$FF = U_m J_m / U_{OC} J_{sc} \quad (2.7)$$

bezeichnet. Der Wirkungsgrad einer Solarzelle ist das Verhältnis der erzeugten elektrischen Leistung  $P_{el}$  zur Leistung des eingestrahlt Lichts  $P_{sol}$ :

$$\eta = \frac{P_{el}}{P_{sol}} = FF \frac{J_{sc} V_{OC}}{P_{sol}} \quad (2.8)$$

Die Lichtleistung  $P_{sol}$  wird auf das AM1.5 Sonnenspektrum normiert, welches um Absorptions- und Streuverluste in der Erdatmosphäre korrigiert ist und dem ein mittlerer Einstrahlwinkel von 45° zugrunde liegt.

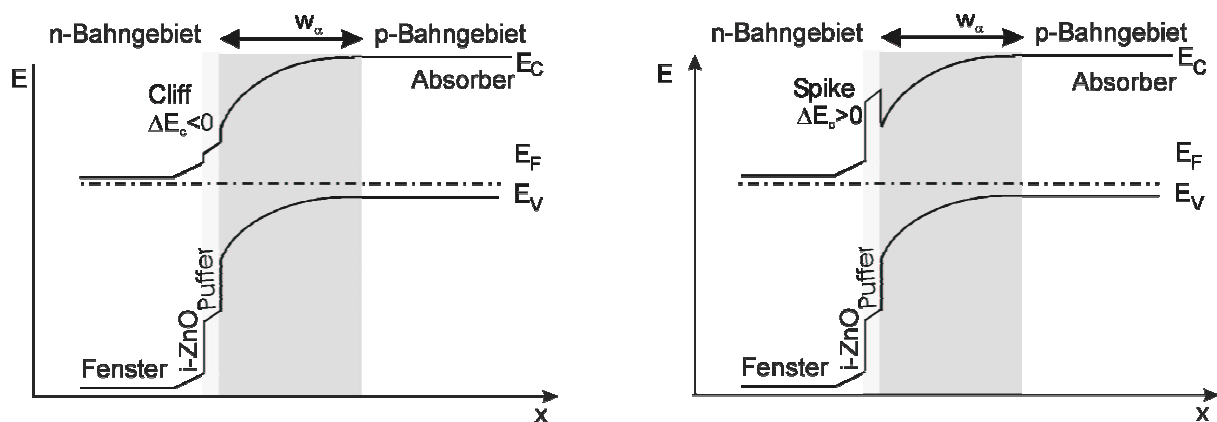
Die Diodenkennlinien werden mit einer programmierbaren 4-Punkt-Strom-Spannungs-Messeinheit der Firma Keithley am Hahn-Meitner-Institut (HMI) gemessen. Dabei wird über zwei Punkte eine Spannung angelegt und über die zwei weiteren Punkte der von der Solarzelle produzierte Strom gemessen. Durch die 4-Punkt-Messung wird der Einfluss von Zuleitungs- und Kontaktwiderständen ausgeschlossen. Die Solarzellen werden in einem Sonnensimulator (kombinierte Xenon-Halogen-Lampe) beleuchtet, der das Sonnenspektrum gut wiedergibt [Aixtron]. Es werden Dunkel- und Hellkennlinien aufgenommen. Die Dunkelkennlinien dienen zur Bestimmung der Serien- und Parallelwiderstände der Solarzellen im Ein-Dioden-Modell. Mit den Hellkennlinien werden die photovoltaischen Parameter bestimmt. Bei allen Messungen beträgt die Solarzellenfläche 0.5cm<sup>2</sup>. Es ist zu beachten, dass die aus der Hellkennlinie ermittelte Kurzschlussstromdichte  $J_{sc}$  mit einem großen Fehler behaftet ist. Eine Ablesungenauigkeit von ±0.5mm bei der



Kantenlängebestimmung zur Ermittlung der Solarzellenfläche schlägt sich in einer Ungenauigkeit von  $\Delta J_{SC} \approx \pm 3 \text{ mA cm}^{-2}$  nieder. Dieser relativen Ungenauigkeit von 20% unterliegen folglich auch die Angaben des Wirkungsgrads. Die Ungenauigkeit in der Messung der Leerlaufspannung  $U_{OC}$  ist im Gegensatz dazu zu vernachlässigen.

### 2.1.3.2 Elektronischer Bandverlauf der Sulfid-basierten Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzelle

In einer Diode sind die Ladungsträger im  $n^+$ - und  $p$ -Bereich unterschiedlich konzentriert. Durch das Konzentrationsgefälle der Ladungsträger zwischen den beiden Bereichen entsteht ein Diffusionsstrom. Die Dichte der freien Ladungsträger in der Umgebung des pn-Übergangs wird dadurch herabgesetzt. Die Ladung der Donatoren bzw. Akzeptoren ist nicht mehr vollständig kompensiert, dies führt zu einer Ladungsverteilung, welche wiederum ein elektrisches Feld hervorruft. Dieses Feld verursacht einen Driftstrom, der dem Diffusionsstrom entgegenwirkt. Wenn der Driftstrom den Diffusionsstrom gerade kompensiert, stellt sich ein Gleichgewicht ein. Das entstehende Gebiet der Ladungsträgerverarmung wird als Raumladungszone (RLZ) der Breite  $w$  bezeichnet.



**Abbildung 2.7:** Schematischer Bandverlauf der ZnO/Puffer/CuInS<sub>2</sub>-Zelle mit einer Cliff- bzw. Spikestruktur im Leitungsband.  $E_F$  ist die energetische Lage der Fermikante,  $E_C$  die der Leitungsbandkante und  $E_V$  die der Valenzbandkante.

Die Raumladungszonenweite im  $n$ - bzw.  $p$ -Gebiet ist antiproportional zu der Dichte der ionisierten Donatoren  $N_D$  bzw. Akzeptoren  $N_A$  [Sze '81]. Es gilt

$$w_a N_A = w_d N_D \quad (2.9)$$

wobei  $w_a$  bzw.  $w_d$  die Raumladungszonenweiten im  $n^+$ - und  $p$ -Bereich sind. Unter der Annahme typischer Dotierung für CuInS<sub>2</sub>-Absorber von  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  und  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  für die Fensterschicht ergibt sich für das Verhältnis  $w_a/w_d = 1000$  [Schuler '02]. Damit erstreckt sich nahezu die vollständige Raumladungszone im Absorber.

Charakteristisch für die Heterogrenzflächen sind Bandversätze, die dadurch entstehen, dass der pn-Übergang in Heterostrukturen von Materialien verschiedener Bandlücken gebildet wird. Der Leitungsbandversatz  $\Delta E_c$  an der Absorber/Puffer-Grenzfläche ändert sich mit der Bandlücke der verwendeten Puffer, somit ergibt sich eine sog. Spike- ( $\Delta E_c > 0$ ) oder Cliffstruktur ( $\Delta E_c < 0$ ) (Abbildung 2.7).

## 2.2 Präparation mittels MOCVD

Die ZnSe-Schichten werden mittels metallorganischer chemischer Gasphasendeposition (engl.: metal organic chemical vapour deposition, MOCVD) hergestellt. Beim MOCVD-Verfahren werden die Ausgangsmaterialien in Form von metallorganischen Verbindungen (Edukten) in einem Trägergasstrom über einer heißen Substratoberfläche angeboten.

### 2.2.1 Prinzip des MOCVD- Prozesses

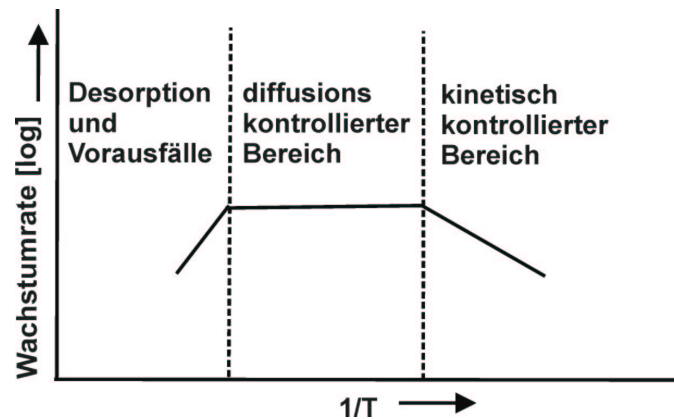
Beim MOCVD-Prozess werden die gasförmigen Ausgangssubstanzen (engl.: Precursors) mittels eines Trägergases zum Substrat transportiert. Die Materialmengen, die dem Prozess zugeführt werden, lassen sich über den Dampfdruck der Ausgangsstoffe, die Durchflussmenge durch die Precursorflaschen (engl.: bubbler) und den Druck des Trägergases regeln. Die metallorganischen Verbindungen besitzen schon bei Raumtemperatur einen hohen Dampfdruck (Dimethyl-Zink-Triethylamin (DMZn-TEN): 0.034 mbar, Ditertiärbutylselenid (DTBSe): 0.095 mbar), dadurch sind keine hohen Temperaturen zur Verdampfung der elementaren Materialien erforderlich. Erst die Substratoberfläche muss eine genügend hohe Temperatur aufweisen (200–340°C bei ZnSe), um die thermische Zersetzung der metallorganischen Verbindungen zu ermöglichen. Während die stabilen Alkylreste keine Bindungen mit dem Substrat eingehen, werden die Metallatome auf dem Substrat abgeschieden und bilden dabei den Kristall. Dies ist kein Gleichgewichtsprozess, somit können thermodynamische Betrachtungen nur grobe Anhaltspunkte für die makroskopischen Größen des Wachstumsprozesses liefern [Razeghi '94]. Um den MOCVD-Prozess verstehen zu können, ist die Betrachtung der Reaktions- und Oberflächenkinetik notwendig.

Dieser Wachstumsprozess lässt sich in einem vereinfachten Modell wie folgt gliedern:

- Thermische Zerlegung der Edukte in der Gasphase, homogene Gasphasenreaktion
- Diffusion der zum Teil zerlegten Edukte zum Substrat
- Weitere Zerlegung der Edukte an der heißen Substratoberfläche und Desorption der Alkylreste
- Oberflächendiffusion der Metallatome und Einbau in die wachsende Kristallschicht, durch Chemisorption oder konkurrierende Desorption

Der genaue Ablauf dieser Prozesse ist sehr kompliziert, da es sich um eine Vielzahl von chemischen Reaktionen handelt. Die Zerlegung der Moleküle in der Gasphase und auf der Substratoberfläche ist durch das Trägergas, die Konzentration der Edukte, der Alkylreste und der abgespaltenen Atome und natürlich das Substrat beeinflusst. Der

Wachstumsmechanismus lässt sich in Abhängigkeit von der Substrattemperatur in drei Wachstumsbereiche einteilen (Abbildung 2.8).



**Abbildung 2.8:** Schematisches Arrheniusdiagramm der Wachstumsrate beim MOCVD-Prozess. T ist dabei die Substrattemperatur.

1. Kinetisch kontrollierter Bereich:

Die Anzahl der zerlegten Moleküle wächst mit steigender Temperatur an. Die Wachstumsrate  $r$  wird durch einen Boltzmann- Term beschrieben:

$$r \propto \exp\left[-\frac{E_A}{kT}\right], \quad (2.10)$$

wobei  $E_A$  die Aktivierungsenergie der Pyrolyse,  $k$  die Boltzmannkonstante und  $T$  die Wachstumstemperatur (bzw. die Substrattemperatur) sind.

2. Diffusionskontrollierter Wachstumsbereich:

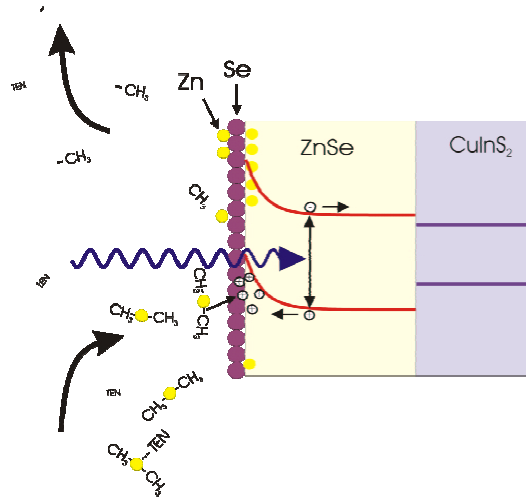
Die Zersetzung der Edukte ist nicht mehr geschwindigkeitsbestimmend, die Wachstumsrate ist durch die sehr schwach temperaturabhängige Diffusion der Ausgangsstoffe auf der Oberfläche bestimmt.

3. Bereich der Desorption und Vorfälle:

Bei noch höheren Temperaturen nimmt die Wachstumsrate wieder ab, da verstärkt Desorption und/oder parasitäre Vorfälle auftreten. Die zu hohe Temperatur verursacht das Zerlegen der Edukte weit vor dem Erreichen der Wachstumsoberfläche. Somit kommt es zu verfrühten Abscheidungen im vorderen Bereich des Reaktors, wodurch die Gasphase in Richtung des Substrats verarmt.

Eine Möglichkeit zur Steigerung der Wachstumsrate im kinetisch limitierten Wachstumsbereich stellt die photounterstützte Deposition dar (engl.: photo assisted growth PAG) [Fujita '92], [Fujita '93], die in Abbildung 2.9 skizziert ist. Die wachsende Schicht (z.B.

ZnSe) wird dabei mit einer Photonenenergie, die oberhalb ihrer Bandlücke liegt ( $h\nu > E_G^{\text{ZnSe}}$ ), beleuchtet. Dadurch werden in der ZnSe-Schicht Elektron-Loch-Paare generiert, durch die Bandverbiegung an der Oberfläche des ZnSe sammeln sich dort die Löcher und bewirken eine Veränderung des Red-Ox-Potentials der Wachstums Oberfläche. Somit wird die Adsorption und Dekomposition der metallorganischen Verbindungen unterstützt.



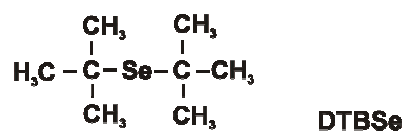
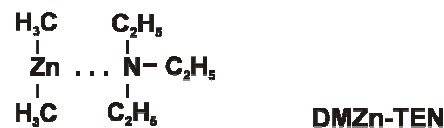
**Abbildung 2.9:** Schematische Darstellung des PAG-Prozesses.

Außer durch die Substrattemperatur wird der MOCVD-Prozess auch durch die Prozessdauer, den Reaktordruck, die Gasflussgeschwindigkeit und die Partialdruckverhältnisse der Edukte beeinflusst.

Um homogene Schichten zu erhalten, wird ein laminarer Gasfluss im Reaktor benötigt.

Für das Wachstum von ZnSe wurde als Zn-Quelle Dimethyl-Zink-Triethylamin (DMZn-TEN) und als Se-Quelle Ditertiar-Butyl-Selenid (DTBSe) (

Abbildung 2.10) verwendet. Dies sind die metallorganischen Ausgangsverbindungen, mit denen die niedrigsten Wachstumstemperaturen für ZnSe im diffusionskontrollierten Bereich erzielt werden [Hahn '98a], [Kuh92].



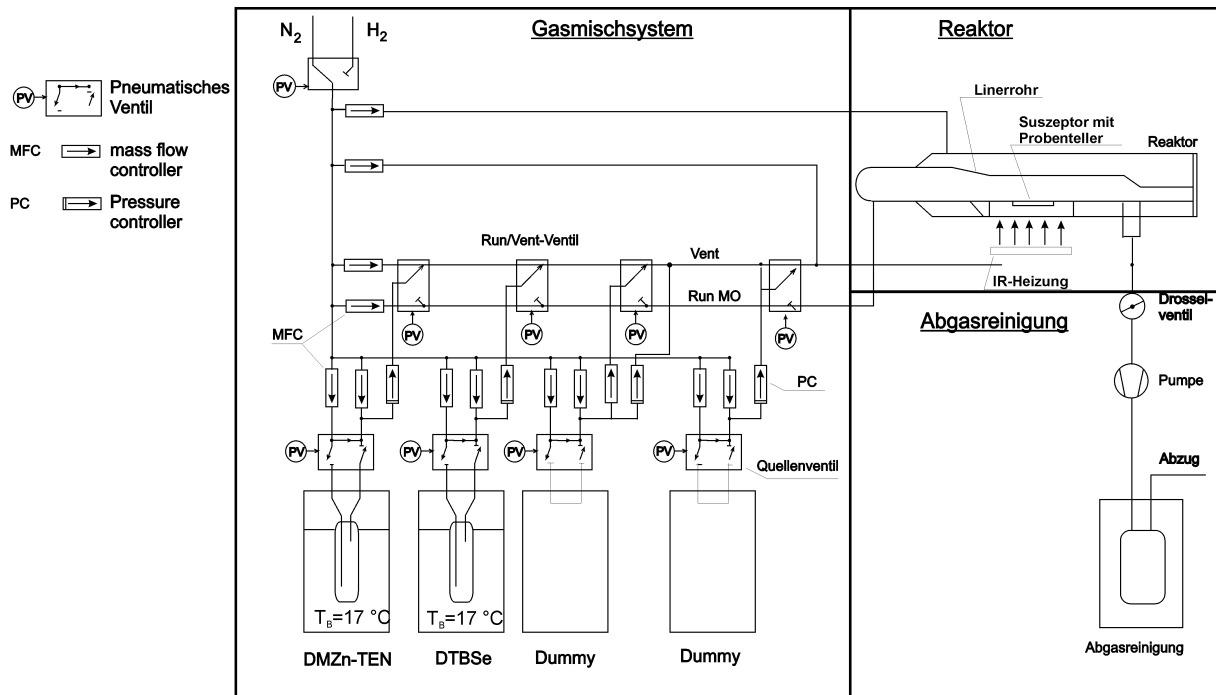
**Abbildung 2.10:** Chemische Strukturformeln der verwendeten Quellenmaterialien DMZn-TEN und DTBSe.

## 2.2.2 Die MOCVD-Anlage

Die verwendete MOCVD-Anlage ist eine kommerzielle Anlage der Firma Aixtron (AIX 200 SC) [Aixtron], die für die Präparation von III-V- und II-VI-Halbleitern entwickelt wurde. Die Anlage besteht aus drei Hauptkomponenten: dem Gasmischsystem, dem Reaktorsystem und der Abgasreinigung (Abbildung 2.11).

Das Gasmischsystem dient zur Bereitstellung der metallorganischen Ausgangsstoffe für die Abscheidung im Reaktor. Hier werden die Gasflüsse mittels Massenflussreglern (engl.: mass flow controller MFC), Druckreglern (engl.: pressure controller, PC) und pneumatischer Ventile (PV) mit 1%-iger Genauigkeit geregelt. Die einzelnen Leitungen werden über PV geschaltet. Das Gasmischsystem ist auf zwei Leitungen verteilt, um Gleichgewichtsbedingungen im Gasstrom einzustellen, die „Vent“-Leitung, die direkt zum Abgassystem führt und die „Run“-Leitung, die zur Reaktorkammer führt. Damit können alle Quellflüsse über die „Vent“-Leitung eingestellt und mit sog. „Dummyquellen“ (leeren Anschlüssen) stabilisiert werden, bevor die Abscheidung beginnt. Als Trägergas für den Wachstumsprozess wird Wasserstoff verwendet, welcher in einer beheizten Palladiumzelle gereinigt worden ist. Die Gasversorgung im Ruhezustand ist auf Stickstoff geschaltet, um das Eindringen von Raumluft zu verhindern. Die metallorganischen Quellen für Zn und Se werden in Wasserbädern gehalten, deren Temperaturen in 0.1°C-Schritten zwischen -20 und +50°C eingestellt werden, um den Dampfdruck der metallorganischen Quellen einzustellen. Bei der Abscheidung werden die Flüsse durch die MO-Bubbler geleitet und der Gasstrom auf die „Run“-Leitung umgeschaltet. Um die unterschiedlichen Flussmengen durch die einzelnen Quellen auszugleichen und die Flussgeschwindigkeiten anzupassen ist ein zweiter MFC nötig.

Der Reaktor besteht aus einem rechtwinkligen Quarzrohr (Liner), einem drehbaren Probenhalter, um eine weitgehend homogene Abscheidung zu erreichen, einem Probenhalter aus Graphit (Suszeptor), und einer Infrarotstrahlungsheizung (IR-Heizung). Der Suszeptor ist über die IR-Heizung in 0.2°C-Schritten auf bis zu 800°C heizbar. Im Kern des Suszeptors wird über ein Thermoelement die Temperatur gemessen. Eine 75W-Xenon-Lampe wird benutzt, um mittels PAG (siehe Kapitel 2.2) eine deutliche Erhöhung der Wachstumsrate unterhalb des diffusionskontrollierten Bereichs zu erzielen. Der Reaktordruck ist zwischen 5 mbar und 1000 mbar regulierbar. Das System kann unter H<sub>2</sub>-Gasfluss innerhalb von 30 min abgekühlt werden.



**Abbildung 2.11:** Skizze der MOCVD-Anlage im Ruhezustand. Die Gasversorgung (Pneumatisches Ventil PV) ist auf Stickstoff ( $N_2$ ) geschaltet.

Die Prozessgase werden über eine Drehschieberpumpe aus dem MOCVD-Reaktor gepumpt. Die Abgasreinigung findet in einem Trockenreinigungssystem (engl.: dry scrubber) der Firma CS CleanSystems statt.

Die Anlage wird über das Computerprogramm CACE 2.4, AIXTRON, gesteuert. Der Prozessablauf wird in Form eines Rezeptsriptes angegeben. Zur Betriebssicherheit werden die Gasversorgung, der Abluftstrom, der  $H_2$ - und der  $H_2Se$ -Austritt mit Sensoren überwacht. Bei Störungen wird die Anlage automatisch in einen sicheren Zustand überführt.





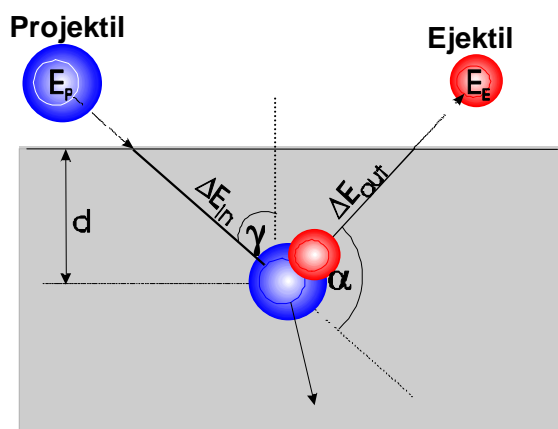
## 2.3 Charakterisierungsmethoden

In diesem Abschnitt werden zuerst die Methoden vorgestellt, die der Bestimmung der Struktur des präparierten Materials dienen, danach jene, die zur Charakterisierung der aus diesem Material hergestellten Solarzellen eingesetzt wurden.

### 2.3.1 Materialcharakterisierung

#### 2.3.1.1 Elastische Rückstreuanalyse zur Bestimmung von Elementtiefenprofilen

Die elastische Rückstreuanalyse (engl.: heavy ion elastic recoil detection analysis, HI-ERDA) beruht auf dem physikalischen Prinzip der elastischen Streuung von Ionen an den Atomkernen eines Festkörpers [Barbour '95]. Die ERDA-Messungen wurden an der Apparatur des Ionenstrahllabors am HMI [Bohne '98] durchgeführt.



**Abbildung 2.12:** Schematischer Aufbau der elastischen Streuung eines schweren Ions (Projektil) an einem Atom der Probe (ERDA-Prinzip)

Hochenergetische schwere Ionen mit der Masse  $M_p$  und der Energie  $E_p$  werden in flachem Winkel auf die Probe geschossen. Beim Durchgang durch die Probe verlieren die Projektile aufgrund ihrer Wechselwirkung mit der Materie die Energie  $\Delta E_{in}(d)$ . Die verbleibende Energie  $E_1$  der Projektile beträgt:

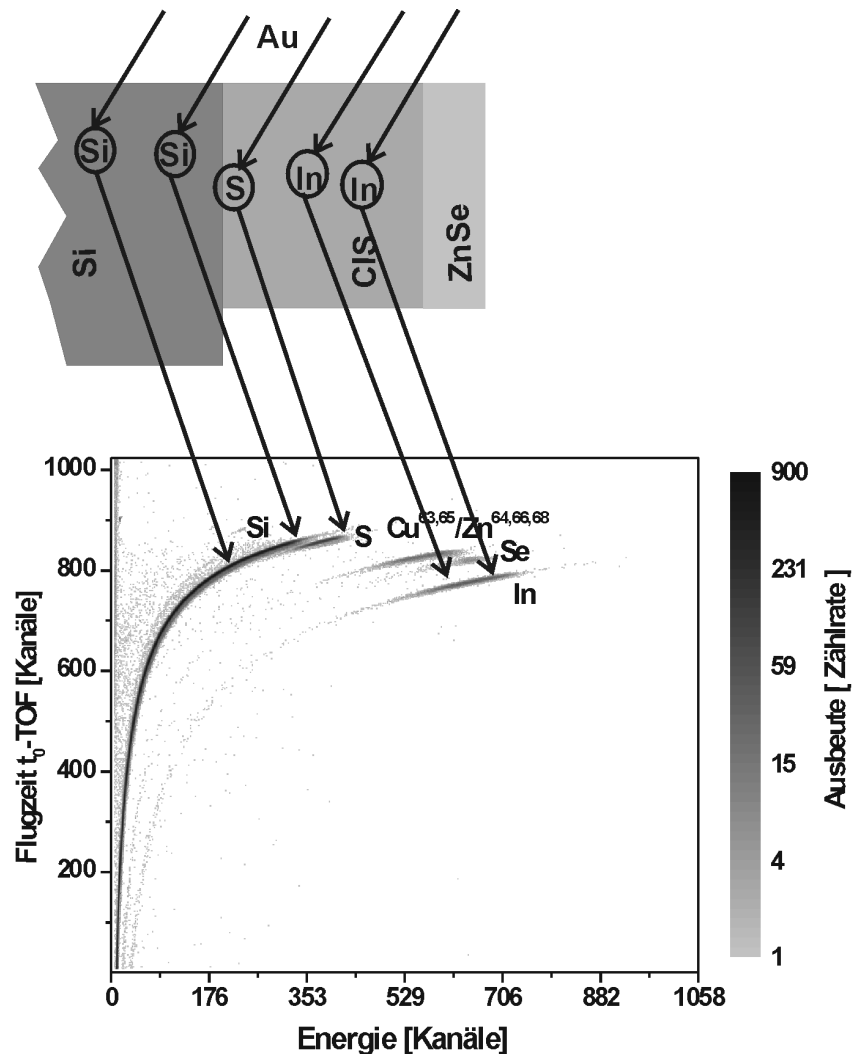
$$E_1 = E_p - \Delta E_{in}(d) \quad (2.11)$$

Trifft das Projektil auf ein Probenatom der Masse  $M_r$  (Targetatom), so wird es an diesem elastisch gestreut und überträgt dabei einen Teil seiner Energie  $E_1$ . Dem Targetatom wird die Energie  $E_2$  zugeführt, wodurch es die Probe verlassen kann (Ejektil). Es gilt:

$$E_2 = K(E_p - \Delta E_{in}(d)) \quad (2.12)$$

Dabei wird der Anteil der übertragenen Energie durch den kinematischen Faktor K beschrieben. Folgendes ist zu beachten:

- Die Energie des Projektils (ca. 350 MeV) liegt unterhalb der energetischen Grenze für Reaktionen zwischen den Kernen, daher handelt es sich um einen elastischen Streuprozess und es gelten Energie- und Impulserhaltung.
- Die kinetische Energie und der Impuls des Ejektils vor dem Stoß ( $E \leq 1 \text{ eV}$ ) sind gegenüber denjenigen des Projektils ( $E_1 \gg 100 \text{ eV}$ ) vernachlässigbar klein.



**Abbildung 2.13:** Schematische Darstellung der Korrelation zwischen Probenatomen unterschiedlicher Masse und Tiefenposition und resultierendem Beitrag im ERDA-Scatterplot anhand eines Si[111]/CIS/MOCVD-ZnSe Schichtsystems.

Aus Energie- und Impulserhaltung ergibt sich folgende Abhängigkeit zwischen dem kinematischen Faktor K und dem Streuwinkel  $\alpha$  (siehe Abbildung 2.12):

$$K = \frac{E_2}{E_1} = \frac{4M_P M_E}{(M_P + M_E)^2} \cos^2 \alpha \quad (2.13)$$

Das Ejektil verliert beim Durchgang durch die Probe ebenfalls Energie  $\Delta E_{out}(d)$ . Die Energie des Ejektils  $E_E$ , nachdem es die Probe verlassen hat, ergibt sich wie folgt:

$$E_E = K(E_P - \Delta E_{in}(d)) - \Delta E_{out}(d). \quad (2.14)$$

Die Energie  $E_E$  und die Flugzeit  $t$  der Ejektile können für eine feste Flugstrecke unter einem festen Winkel koinzident gemessen werden. Es gilt:

$$E_E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m\frac{s^2}{t^2} \Rightarrow t = s\sqrt{\frac{m}{2E_E}}. \quad (2.15)$$

Bei der Messung werden die Energien in Energiekanälen und die Flugzeiten in Zeitkanälen detektiert. Die Zeitkanäle können in Zeiteinheiten (ns) umgerechnet werden. Die Energien sind massenabhängig, so dass eine einheitliche Umrechnung der Energiekanäle für alle Elemente nicht möglich ist. Trägt man die Flugzeit über der Energie auf, so ergibt sich daraus für jede Ejektilmasse ein „Massenast“ (Abbildung 2.13). Somit können Elemente unterschiedlicher Massen identifiziert und separiert werden. Je tiefer die Ejektile aus der Probe kommen, desto geringer ist ihre Energie. Daraus lassen sich bei idealen Bedingungen (atomar glatte Schichten) unter Berücksichtigung der Elementmasse quantitative Element-tiefenprofile bestimmen [Strub '03].

ERDA ist eine standardfreie Methode. Die Anzahl der Atome eines Elementes  $N_E$ , ist proportional zu der gemessenen Anzahl der aus der Probe herausgelösten Atome  $N_E'$ :

$$N_E = \frac{N_E'}{\sigma_R \Delta \Omega N_p}. \quad (2.16)$$

$N_p$  ist die Anzahl der Projektile, die durch Restgasionisation gemessen wird und  $\Delta \Omega$  der Raumwinkel des Detektors. Für den Rutherfordstreuquerschnitt  $\sigma_R$  gilt:

$$\frac{d\sigma_R}{d\Omega} = \left[ \frac{Z_p Z_E e^2}{2E_p} \right]^2 \left[ \frac{M_p + M_E}{M_E} \right]^2 \frac{1}{\cos^3 \alpha}, \quad (2.17)$$

mit den Ordnungszahlen der Projektile, Ejektile  $Z_p$ ,  $Z_E$ . Somit gibt es keinen freien Parameter. Die in dieser Arbeit untersuchten Schichten können aufgrund ihrer Rauigkeit und des Überlapps der Massenäste von Cu<sup>63,65</sup> und Zn<sup>64,66,68</sup> nur qualitativ ausgewertet werden.

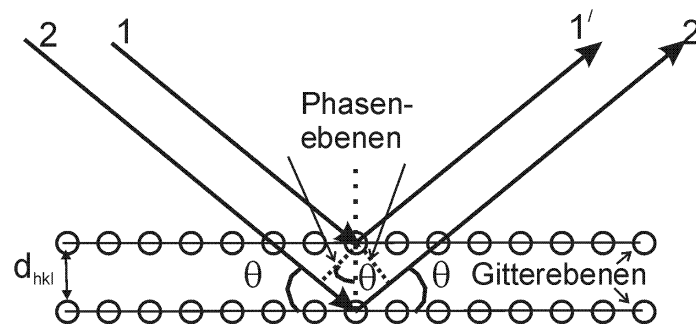
### 2.3.1.2 Raster-Elektronen-Mikroskopie zur Morphologieanalyse

Mit dem Raster-Elektronen-Mikroskop wird mittels eines Elektronenstrahls eine Abbildung der Probenoberfläche erzeugt. Der mit Hilfe magnetischer Linsen sehr stark fokussierte Elektronenstrahl, welcher von einer Feldemissionskathode emittiert und durch eine Öffnung in der Anode mit 5–30 kV in Richtung Probe beschleunigt wird, tastet das Objekt zeilenweise ab. Die Sekundäremissionen der einzelnen bestrahlten Bereiche werden registriert und zu einem Bild mit einer Auflösung von etwa 2 nm zusammengesetzt. Außerdem entsteht beim Beschuss mit Elektronen eine elementspezifische

Röntgenstrahlung, welche die Bestimmung der Zusammensetzung der Probe ermöglicht (EDX-Messung, engl.: energy dispersive x-ray analysis).

### 2.3.1.3 Röntgendiffraktometrie zur Kristallphasenanalyse

Die Röntgendiffraktometrie (engl.: X-Ray Diffraction, XRD) dient zur Bestimmung von Kristallphasen. Sie beruht auf dem physikalischen Prinzip der Beugung von Röntgenstrahlung an den Gitterebenen eines Kristalls, die durch Interferenz der an den lokalisierten Elektronen gestreuten einfallenden ebenen Welle zustande kommt [Demtröder '00].



**Abbildung 2.14:** Beugung von Röntgenstrahlen an der (h,k,l) Gitterebnenschar, wobei d der Gitterabstand,  $\theta$  der Einfall- und Ausfallwinkel in Bezug auf die Gitterebene ist. 1 und 2 beschreiben die einfallenden Röntgenstrahlen und 1' und 2' die am Gitter gestreuten Röntgenstrahlen.

In Abbildung 2.14 sind zwei Gitterebenen mit den Millerschen Indizes (h,k,l) und dem Abstand  $d_{hkl}$  angedeutet. Zwei parallele Röntgenstrahlen 1 und 2 der Wellenlänge  $\lambda$  fallen auf zwei Gitternetzebenen und werden unter dem Winkel  $\theta$  gestreut. Beträgt der Wegunterschied ein ganzzahliges Vielfaches  $n$  einer Röntgenwellenlänge, so liegt eine konstruktive Interferenz vor, somit ist die Braggsche Bedingung

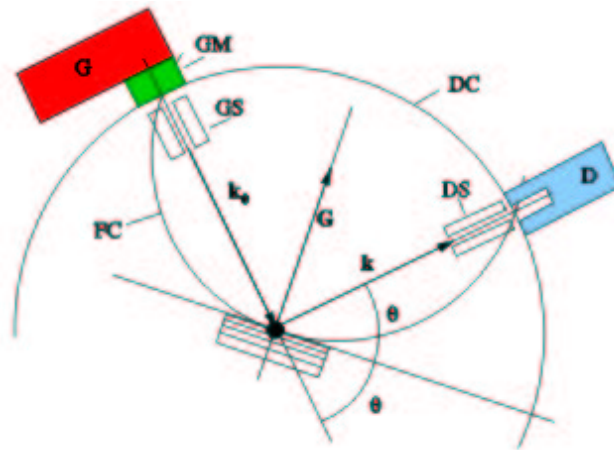
$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2.18)$$

für die Beugung an der Gitterebnenschar (h,k,l) erfüllt. Dabei ist  $n = 1, 2, 3, \dots$  die Beugungsordnung. Für alle anderen Wellenlängen liegt bei gleicher Beugungsordnung  $n$  für den Winkel  $\theta$  eine destruktive Interferenz vor.

Die Braggsche Bedingung kann nun dazu genutzt werden, die Gitterebenenabstände verschiedener Kristallphasen zu bestimmen. Dazu werden die Röntgenquelle und der Detektor um den gleichen Winkel  $\theta$  bewegt, so dass die Braggsche Bedingung auf jeden Fall erfüllt ist, falls eine Gitterebnenschar mit einem Gittervektor senkrecht zur Probenoberfläche und entsprechendem Abstand vorhanden ist. Bei Pulverproben gibt es so viele Kristallite, die zudem zufällig im Raum orientiert sind, dass die oben genannte Bedingung für alle Kristallrichtungen erfüllt ist. Bei polykristallinen Proben wird der Probehälter zusätzlich in Rotation versetzt, um möglichst viele unterschiedlich orientierte Kristallite zu vermessen.

In Abbildung 2.15 ist die Messanordnung für die XRD-Messung in Bragg-Bretano-Geometrie skizziert. Als Strahlungsquelle dient eine Röntgenröhre (G) mit einer Cu-Anode, die bei einer Spannung von 40 kV und mit einem Strom von 40 mA betrieben wird. Der Göbel-Spiegel

unterdrückt die Cu-K $\beta$  Strahlung, die Röntgenstrahlung wird weiterhin mit Hilfe der Soller-Blende (GS) parallelisiert. Dem Detektor ist ebenfalls eine Soller-Blende vorgeschaltet, um die divergente Strahlung zu unterdrücken und somit einer höheren Auflösung zu erhalten.



**Abbildung 2.15:** Skizze der XRD-Messapparatur: G bezeichnet die Röntgenquelle (Röntgenröhre mit Cu-Anode), GM (Göbel-Spiegel) und GS (quellsseitige Soller-Blende) dienen zur Kollimation der Röntgenstrahlen, D bezeichnet den Detektor mit der detektorseitigen Soller-Blende (DS), welche die Auflösung der Messung bestimmt.  $k_0$  ist der Wellenvektor der einfallenden Strahlung und  $k$  der reflektierten.  $G$  bezeichnet den Gittervektor der Gitterebene, die parallel zur Substratoberfläche liegt. Die Winkel  $\theta$  geben den Einfalls- und Austrittswinkel der Strahlung in Bezug auf die Probenoberfläche an. DC bezeichnet den Kreis, auf dem der Detektor bewegt wird, FC den Kreis, in dem die Probe im Fokus liegt.

Die in Abhängigkeit vom doppelten Einfallswinkel  $2\theta$  aufgetragene Zählrate des Detektors ergibt das Diffraktogramm. Intensitätsmaxima werden als Beugungsreflexe einer Gitterebenschar bezeichnet. Für jede Kristallstruktur ergibt sich bei Pulverproben ein charakteristisches Diffraktogramm, welches vom Kristallgittertyp (z.B. kubisch, hexagonal, tetraedisch) und den Elementen abhängt, aus denen der Kristall besteht. Die Zuordnung der Beugungsreflexe zu Kristallphasen und Gitterebenen erfolgt mittels der Datenbank des Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS). Bei polykristallinen Proben kann es zu Abweichung in Intensitätsverteilung zwischen den einzelnen Gitterebenen im Vergleich zu einer Pulverprobe kommen. In diesem Fall hat die polykristalline Probe eine Vorzugsorientierung.

Die bisher beschriebene symmetrische Messmethode integriert über das gesamte Kristallvolumen, um eine höhere Sensitivität an der Probenoberfläche zu erhalten, wählt man die asymmetrische Messmethode, bei der man unter streifendem Einfall misst. Dabei wird die Röntgen-Quelle so ausgerichtet, dass das einfallende Röntgenlicht die Probe unter einem flachen Winkel ( $<2^\circ$ ) streift. Dadurch wird die Strahlung hauptsächlich im oberflächennahen Bereich absorbiert. Man erhält auf diese Weise ein Diffraktogramm der obersten 300–400nm, was die Untersuchung dünner Schichten ermöglicht. Zur Messung der Beugungsreflexe wird nur der Detektor bewegt.

### 2.3.1.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zur Strukturuntersuchung

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wird vor allem dazu benutzt, strukturelle Eigenschaften eines Materials direkt abzubilden. Ähnlich wie bei der Rasterelektronenmikroskopie werden zur Bildgebung Elektronen verwendet. Eine ausführliche Darstellung der TEM findet sich in [Reimer '97].

Die Beschleunigungsspannung für die Elektronen ist bei der TEM deutlich höher als im REM, sie liegt bei 100–300 kV, die entsprechenden Wellenlängen  $\lambda$  betragen ca. 4–2 pm. Die experimentelle Auflösung einer TEM Aufnahme wird durch die sphärische und die chromatische Aberration begrenzt, die eine Defokussierung des Elektronenstrahls bedingen. Es können Auflösungen von bis zu 0.1–0.2 nm erreicht werden. So ist es möglich, z.B. Atomgitter direkt abzubilden.

Die Elektronen werden über magnetische Linsen auf die Probe fokussiert. Die transmittierten Elektronen werden über die magnetischen Linsen der Projektionseinheit des Mikroskops auf einen CCD-Detektor (engl.: Charge Couple Device) oder auf einer Photoplatte abgebildet.

Das zugehörige Beugungsbild der Abbildung einer Probe wird in der objektseitigen Brennebene des Mikroskops gebildet. Führt man eine Objektivblende in diese Brennebene ein, so lassen sich höher indizierte Reflexe im Beugungsbild ausblenden, und man erhält einen Kontrast in der Abbildung (Hellfeldabbildung), der umso größer wird, je kleiner man die Objektivblende wählt. Der transmittierte, nicht gebeugte Elektronenstrahl liegt dabei auf der optischen Achse, und das Loch der Probe ist hell. Bei der Dunkelfeldabbildung wird die Objektivblende um einen bestimmten Reflex (nicht der transmittierte Strahl) im Beugungsbild gesetzt, dann werden die zugehörigen Elektronenstrahlen über das magnetische Linsensystem auf die optische Achse gekippt. Damit erscheint die zu dem bestimmten Reflex gehörige Ebenenschar hell in der Abbildung, das Loch der Probe aber dunkel. Ob Hell- und Dunkelfeldabbildung angewandt wird, entscheidet das zu untersuchende Detail in der Probe. Generell lassen sich unter anderem Kristallgitterdefekte wie Versetzungen, Stapelfehler und Zwillingsgrenzen abbilden, Gitterkonstanten von Kristallen grob bestimmen und Aussagen über Orientierungsbeziehungen treffen.

Da die Elektronen mit dem Probenmaterial wechselwirken, können auch Elementbestimmungen aus der charakteristischen Röntgenfluoreszenz, energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX engl.: energy dispersive x-ray spectroscopy) oder der Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS engl.: electron energy loss spectroscopy) vorgenommen werden.

Um eine TEM-Aufnahme vornehmen zu können, sollte die zu untersuchende Probe transparent für Elektronen sein (weniger als ca. 50–100 nm). Die Präparation einer Solarzellenprobe erfolgt durch Einbetten der Probe in Epoxidharz, dann Schneiden in Scheiben, Schleifen und Polieren der Scheiben auf ca. 30–100  $\mu\text{m}$  Dicke. Danach wird die Probe durch Ionenätzung auf weniger als 100 nm Dicke gedünnt.

### 2.3.1.5 Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) zur Elementanalyse

Bei der energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) wird die Zusammensetzung eines Materials bestimmt, indem die Probe mit hochenergetischen Elektronen ( $> 5$  keV, typisch 20 keV im REM bzw. 300 keV im TEM) bestrahlt wird. Die Elektronen werden im Volumen abgebremst, u.a. durch Stöße mit Hüllen-Elektronen in den niedrigsten Schalen der vorhandenen Atome (z.B. K-Schale), die dadurch ionisiert werden (z.B.  $K + e \rightarrow K^+ + 2e$ ). Ein Elektron, das von einer äußeren Schale (L-Schale) auf die freie, energetisch günstigere Position wechselt (z.B.  $K^+ + e + L \rightarrow K + L^+ + \gamma$ ), sendet eine charakteristische Röntgenstrahlung aus (z.B.  $K_{\alpha 1}$ -Linie). Dieser Vorgang wird Röntgenemission genannt. Die Energie der Röntgenstrahlung ist für jedes Element charakteristisch. Von den Intensitäten der einzelnen Emissionslinien kann auf die Elementzusammensetzung geschlossen werden. Die Energie der emittierten Röntgenstrahlung wird mittels eines Festkörper-Detektors gemessen, dessen Signalstärke proportional zur Energie ist. Durch den Elektronenstrahl als Anregungsquelle wird eine hohe Ortsauflösung (bis zu 1 nm im TEM) erreicht. Das Anregungsvolumen der EDX-Messung ist von der Energie der Elektronen abhängig [Potts '87] (siehe Anhang C).

### 2.3.1.6 Photoelektronenspektroskopie zur Bestimmung der Bandanpassung

Dem Verständnis der Photoelektronenspektroskopie (PES) liegt die Deutung des äußeren Photoeffekts zugrunde. Beim Bestrahlen der Oberfläche einer Probe mit Photonen der Energie  $h\nu$  können die im Festkörper gebundenen Elektronen ein Photon absorbieren. Wenn die Energie des Photons ausreichend ist, um die Bindungsenergie  $E_B$  und die materialspezifische Austrittsarbeit  $\Phi$  zu überwinden, so verlassen die Elektronen den Festkörper mit der kinetischen Energie  $E_k$ . Es gilt:

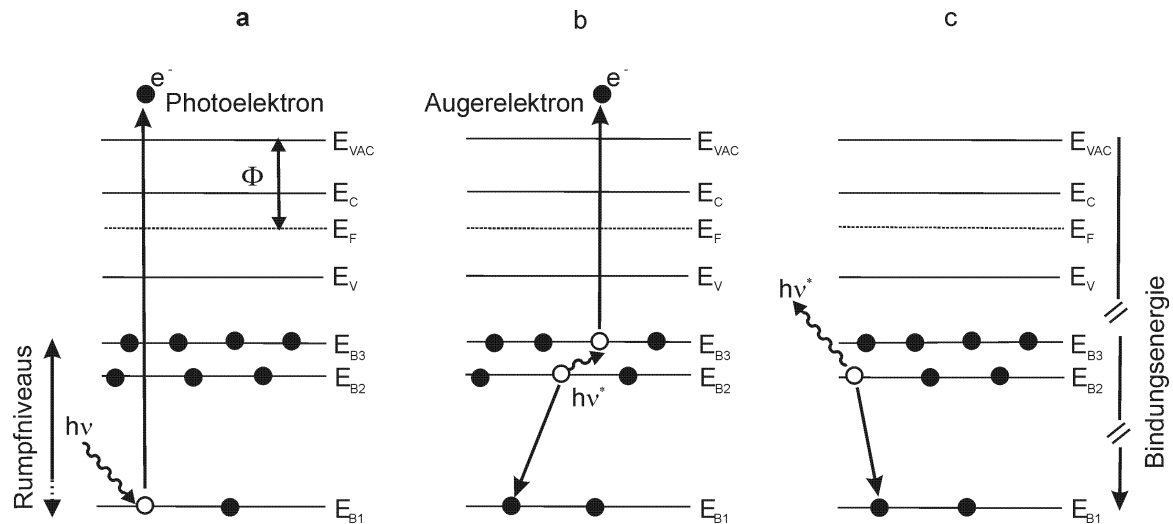
$$E_k = h\nu - E_B - \Phi. \quad (2.19)$$

Bei einer photoelektronenspektroskopischen Messung wird der Strom der durch monochromatisches Licht ausgelösten Photoelektronen (PE), der direkt proportional zur Anzahl der austretenden Elektronen ist, in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie gemessen. Dadurch erhält man Aufschluss über die Besetzung atomarer Energieniveaus in der untersuchten Substanz.

Neben den Photoelektronen werden auch Auger-Elektronen beobachtet. Wenn durch die Photonenabsorption ein Elektron aus einer inneren Schale herausgelöst wird, hinterlässt es ein „Loch“, das durch ein Elektron aus einer höheren Schale aufgefüllt wird. Dabei wird ein Röntgenquant der Energie  $h\nu^*$  oder ein Elektron (Auger-Elektron) emittiert. Für die kinetische Energie der Auger-Elektronen gilt:

$$E_{k,Auger} = E_{B1} - E_{B2} - E_{B3} - \Phi. \quad (2.20)$$

Dabei beschreibt  $E_{B1}$  die Bindungsenergie des primären Lochzustands,  $E_{B2}$  die Bindungsenergie des auffüllenden Elektrons und  $E_{B3}$  die Bindungsenergie des emittierten Auger-Elektrons.



**Abbildung 2.16:** Schematische Darstellung des Photoeffekts (a), des Auger- (b) bzw. des Photoemissionsprozesses (c). Der erzeugte Lochzustand kann strahlend unter Emission eines Röntgenquants  $h\nu^*$  (c) oder nichtstrahlend unter Emission eines Photoelektrons oder Auger-Elektrons (b) in den Grundzustand übergehen.  $E_C$ ,  $E_V$ ,  $E_{VAC}$  sind das Leitungsband, das Valenzband und das Vakuumniveau.  $E_{B1}$ ,  $E_{B2}$ ,  $E_{B3}$  sind jeweils die Bindungsenergien des primären Lochzustands, des auffüllenden Elektrons und des emittierten Auger-Elektrons.

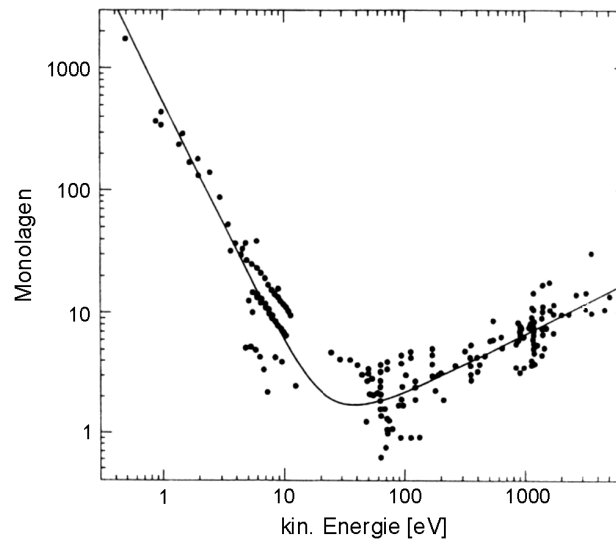
In den PE-Spektren können weitere Signale beobachtet werden, die nicht durch die oben beschriebenen Prozesse generiert werden. Diese stammen aus so genannten Satellitenanregungen. Deren Ursache ist die unzureichende Monochromatie einer Röntgenquelle. Bei einer Magnesiumanode tragen z.B. nicht nur die charakteristischen Mg  $K_{\alpha 1,2}$ -Linien zur Anregung der Elektronen bei, sondern auch die Mg  $K_{\alpha 3-6}$ - und Mg  $K_{\beta}$ -Linien, deren Intensitäten geringer sind. Die dadurch entstehenden PE-Signale haben einen charakteristischen Abstand zum intensitätsstärksten Signal der Hauptlinie, der vom verwendeten Anodenmaterial abhängt [Briggs '83].

Wenn Elektronen sich im Festkörper bewegen, unterliegen sie zahlreichen Wechselwirkungen. Neben den „wahren“ Photoelektronen, die den Festkörper ohne eine Wechselwirkung verlassen und somit zu charakteristischen Signalen im PE-Spektrum führen, gibt es Elektronen, die durch inelastische Streuprozesse einen Teil ihrer Energie verlieren. Diese Elektronen bilden einen Untergrund, der zu einer „Stufe“ im PE-Spektrum führt. Der Untergrund im Spektrum nimmt mit höherer Bindungsenergie bzw. niedrigerer kinetischer Energie zu.

Die Tiefe, aus der die Photoelektronen stammen, ist begrenzt. Im Inneren eines Festkörpers ist die inelastische Streuwahrscheinlichkeit umgekehrt proportional zur Weglänge der Elektronen im Festkörper. Die mittlere freie Weglänge  $\lambda_{el}$  ist definiert über die exponentielle, mit dem Weg  $x$  abfallende Intensität der Elektronen im Festkörper:



$$I \approx I_0 e^{-x/\lambda_{el}}. \quad (2.21)$$



**Abbildung 2.17:** Mittlere freie Weglänge von Elektronen in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie nach [Briggs '83].

Abbildung 2.17 zeigt die sehr starke Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge der Elektronen von deren kinetischer Energie. Dies ist eine universelle Energieabhängigkeit, sie gilt im Rahmen der Messgenauigkeit für alle Materialien. Entscheidend in dieser Abbildung ist, dass sich ein Minimum der mittleren freien Weglängen ergibt. Ein Photoelektron mit einer kinetischen Energie von 30 bis 100 eV hat demnach eine freie Weglänge von deutlich weniger als 1 nm, d.h. vier Monolagen in einem Festkörper. Die Informationstiefe, d.h. der Bereich, aus dem 95% der Elektronen stammen, entspricht etwa dem dreifachen der mittleren freien Weglänge der Elektronen [Briggs '77]. Dies macht deutlich, dass es sich bei der PES um eine oberflächensensitive Spektroskopiemethode handelt, die deshalb hohe Anforderungen an die Probenpräparation stellt. Verunreinigte Oberflächen verursachen eine schnelle Abnahme der wahren Photoelektronen aus der Probe.

Je nach Anregungswellenlänge der Röntgenstrahlung wird folgende Unterteilung getroffen:

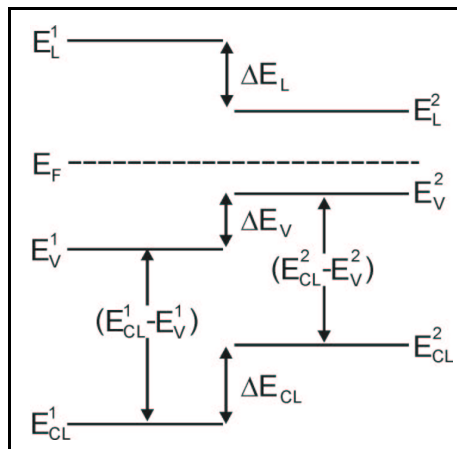
- XPS (engl.: x-ray photoelectron spectroscopy): weiche Röntgenstrahlung, meistens Mg- oder Al-K $\alpha$ -Linien,
- UPS (engl.: ultraviolet photoelectron spectroscopy): UV-Licht, meistens He I- oder He II-Strahlung
- XES (engl.: x-ray emission spectroscopy): durchstimmbare Synchrotronstrahlungsquelle.

Die Anregungen durch verschiedene Lichtquellen liefern Informationen aus verschiedenen Energiebereichen: Mit den XPS-Messungen können Elektronen aus den inneren Schalen (Core-Level) identifiziert werden, während bei der Anregung mit UV-Photonen die Messungen stärker oberflächensensitiv sind und Informationen über das Valenzband bzw. schwach gebundene Rumpfniveaus liefern und man bei bekannter Ionisierungsenergie die

Austrittsarbeit  $\Phi$  berechnen kann. Bei der Röntgenemissionsspektroskopie (XES) (Abbildung 2.16 c) werden Photonen sowohl eingestrahlt als auch detektiert. Photonen besitzen bei vergleichbarer Energie eine wesentlich größere freie Weglänge als Elektronen, wodurch diese Methode Informationen über tiefere Bereiche der Probe (ca. 100 nm) liefert. Alle Messungen werden im Ultra-Hoch-Vakuum (UHV) durchgeführt, um sowohl Streuprozesse in der Luft als auch eine Kontamination der Probenoberfläche zu verhindern.

Um aus den UPS-Messungen die Valenzbanddiskontinuität zwischen zwei Halbleitern bestimmen zu können, muss zunächst entschieden werden, ob eine direkte Messung möglich ist. Eine direkte Messung der Valenzbanddiskontinuität ist nur dann möglich, wenn a) die Diskontinuität groß genug ist, um beide Valenzbandeinsatzkanten zu beobachten und b)  $|E_V - E_F|^{\text{lay}} > |E_V - E_F|^{\text{sub}}$ , da sonst die Valenzbandeinsatzkanten der Deckschicht von der Intensität des Substrats überlagert werden. Für die in dieser Arbeit untersuchten Heteroübergänge zwischen ZnSe und CIS kann die direkte Methode nicht angewendet werden. In diesem Fall wird eine indirekte Messung vorgenommen, bei der die Tatsache ausgenutzt wird, dass die Rumpfniveaus der Atome, aus denen die Halbleiter zusammengesetzt sind, energetisch an die Valenzbandoberkanten gekoppelt sind. Anhand der Abbildung 2.18 kann man erkennen, wie die Valenzbanddiskontinuität zu ermitteln ist:

$$\Delta E_V = (E_{CL}^2 - E_V^2) - (E_{CL}^1 - E_V^1) - \Delta E_{CL} \quad (2.22)$$



**Abbildung 2.18:** Schematische Darstellung der Messgrößen für die indirekte Bestimmung der Valenzbanddiskontinuität zwischen zwei Halbleitern aus UPS-Messungen.

Sind die Bandlückenenergien der beteiligten Halbleiter bekannt, kann auch die Leitungsbanddiskontinuität bestimmt werden. Eine ausführliche Darstellung der Bestimmung der Valenz- und Leitungsbanddiskontinuitäten an Heterogrenzflächen findet sich in [Capasso '89].

## 2.3.2 Solarzellencharakterisierung

### 2.3.2.1 Quantenausbeute

Die spektrale Quantenausbeute QE einer Solarzelle ist eine dimensionslose Kennzahl. Diese beschreibt den Anteil der eingestrahnten Photonen einer bestimmten Wellenlänge, die Elektron-Loch-Paare erzeugen, welche wiederum durch das elektrische Feld in der Raumladungszone getrennt werden und zum Photostrom beitragen. Da angelegte Spannungen die Raumladungszone beeinflussen, ändert sich auch die Quantenausbeute mit der angelegten Vorspannung.

Im idealen Fall erzeugt jedes auf der Solarzelle einfallendes Photon mit Energie größer oder gleich der Absorberbandlücke ein Elektron-Loch-Paar. Photonen mit Energie größer als die Absorberbandlücke geben ihre Überschussenergie an das umgebende Kristallgitter in Form von Phononen ab. Dies bedeutet einen großen Verlust an umsetzbarer Energie, wodurch sich das theoretische Maximum des Wirkungsgrades erheblich verringert [Würfel '95]. Dazu kommt, dass nicht jedes Photon, das auf die Solarzelle auftrifft, bis zum Absorber vordringt, wo es ein Elektron-Loch-Paar erzeugen kann. Optische Verluste durch Reflexion und Absorption am ZnO-Fenster und der Pufferschicht sind ebenfalls zu berücksichtigen. Es wird daher zwischen äußerer und innerer Quantenausbeute unterschieden:

- Bei der äußeren Quantenausbeute  $QE_{au}$  wird die Gesamtzahl  $\Phi_{Ph}(\lambda)$  der eingestrahnten Photonen einer Wellenlänge  $\lambda$  in das Verhältnis zum Kurzschlussstrom  $J_{sc}(\lambda)$  (Photostrom) gesetzt:

$$QE_{au}(\lambda) = \frac{J_{sc}(\lambda)}{e\Phi_{Ph}(\lambda)} \quad (2.23)$$

Dabei steht  $e$  für die Elementarladung. Wenn man die Strahlungsleistungsdichte  $\Phi_{Ph}(\lambda)$  mit der auf die jeweilige Photonenenergie bezogenen  $QE_{au}(\lambda)$  multipliziert und über die Wellenlänge  $\lambda$  über den gesamten Spektralbereich integriert, in dem die Solarzelle photoaktiv ist, erhält man die Kurzschlussstromdichte  $J_{sc}$ .

- Bei der inneren Quantenausbeute  $QE_{in}$  werden als Bezugsgröße nur die in den Absorber eindringenden Photonen gezählt, also werden die Reflexionsverluste  $R(\lambda)$  berücksichtigt:

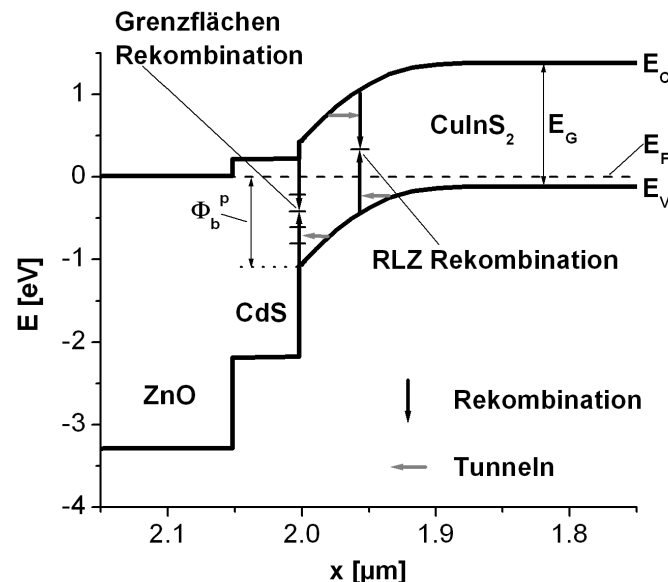
$$QE_{au}(\lambda) < QE_{in}(\lambda) = \frac{QE_{au}(\lambda)}{1 - R(\lambda)} \quad (2.24)$$

Die Quantenausbeute wird nicht nur durch optische Verluste, sondern auch durch die Rekombination von erzeugten Elektron-Loch-Paaren reduziert. Sowohl die äußere als auch die innere Quantenausbeute sind also immer kleiner als 100%.

### 2.3.2.2 Rekombinationsmechanismen

Die Effizienz der Solarzelle ist durch die Rekombination der Ladungsträger limitiert. In realen pn-Übergängen können Elektron-Loch-Paare auf unterschiedliche Weise und in verschiedenen Bereichen der Solarzelle rekombinieren. Die Kenntnis des Absolutwerts und der Temperaturabhängigkeit des in Gleichung (2.2) eingeführten Diodenqualitätsfaktors ermöglicht es, den Ort und den Mechanismus der Ladungsträgerrekombination zu identifizieren.

Im Gegensatz zur dominierenden Rekombination der Ladungsträger im Bahngebiet bei idealen Dioden dominiert in den Hetero-Solarzellen die Rekombination der Ladungsträger über Störstellen innerhalb der Raumladungszone (RLZ) oder an der Absorber/Pufferschicht-Grenzfläche. Bei höherer Dotierung und dem daraus resultierenden stärkeren elektrischen Feld und der geringeren Raumladungszonenweite wird die thermische Aktivierung der Rekombination durch tunnelunterstützte Prozesse erweitert [Padovani '66] (Abbildung 2.19).



**Abbildung 2.19:** Schematische Darstellung der Rekombinationsmechanismen in einer  $\text{CuInS}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}$ -Heterostruktur [Reiß '02].  $E_C$ ,  $E_V$ ,  $E_F$ ,  $E_G$  und  $\Phi_b$  bezeichnen das Leitungsband, das Valenzband, das Fermi-niveau, die Bandlücke des Absorbers und die Potentialbarriere der Löcher.

Bei den Chalkopyrit-Solarzellen wird zwischen der Art des Rekombinationsmechanismus (thermisch aktiviert oder tunnelunterstützt), dem Ort der Rekombination (Bahngebiet, Raumladungszone oder Grenzschicht) sowie der Lage bzw. der Verteilung der Rekombinationszentren unterschieden.

Bei der thermisch aktivierten Rekombination wird vorausgesetzt, dass die Ladungsträger beim Transport die möglicherweise vorhandenen Potentialbarrieren bei ausreichender thermischer Energie überwinden. Aufgrund von quantenmechanischen Tunneleffekten können Elektronen Potentialbarrieren auch bei niedrigeren Energien durchqueren. In diesem Fall spricht man von tunnelunterstützter Rekombination. Sowohl die thermisch aktivierte als

auch die tunnelunterstützte Rekombination kann im Bahngebiet, in der Raumladungszone oder an der Grenzfläche des Heteroübergangs stattfinden. Die Rekombination kann dann über eine tiefe Störstelle oder eine exponentielle Störstellenverteilung stattfinden.

In Abschnitt 2.1.3.1 wurde für die Beschreibung der Diode davon ausgegangen, dass keine Rekombination in der RLZ oder an der Grenzfläche zwischen p- und n-Halbleiter stattfindet, sondern die Stromdichte der Minoritätsladungsträger ausschließlich durch Rekombination im Bahngebiet limitiert wird. Dieser Ansatz beruht auf der Annahme, dass die Ausdehnung der RLZ im Vergleich zum Diffusionsgebiet klein ist und dass es sich um einen defektarmen pn-Homoübergang handelt. Bei den CIS-Solarzellen dehnt sich die RLZ über ein Drittel der Absorberdicke aus [Hengel '00]. Hinzu kommt, dass durch die Änderung der Gitterstruktur und der chemischen Zusammensetzung aufgrund des Zusammenbringens unterschiedlicher Materialien defektreiche Grenzflächen entstehen.

Im Dunkeln ergibt sich für die Stromdichte  $J$  und die Spannung  $U$  der Hetero-Solarzelle ein ähnlicher Zusammenhang wie in Gleichung (2.2) [Rau '00]:

$$J = J_0 \exp\left(\frac{eU}{AkT}\right) = J_{00} \exp\left(\frac{-E_A}{AkT}\right) \exp\left(\frac{eU}{AkT}\right) \quad (2.25)$$

$A$  ist der Diodenqualitätsfaktor,  $J_{00}$  die Referenz-Sperrsättigungsstromdichte (schwach temperaturabhängig) und  $E_A$  die Aktivierungsenergie der Sperrsättigungsstromdichte. Die Aktivierungsenergie  $E_A$  entspricht der Potentialbarriere, welche die Elektronen überwinden müssen um zu rekombinieren. Zur Ermittlung der Aktivierungsenergie  $E_A$  kann dann nach [Nadenau '00] die Gleichung (2.25) umgestellt werden zu:

$$A \ln(J_0) = -\frac{E_A}{kT} + A \ln(J_{00}) \quad (2.26)$$

Wenn  $J_{00}$  temperaturunabhängig ist, ergibt sich aus der Auftragung von  $A \ln J_0$  gegen  $1/T$  eine Gerade. Die Aktivierungsenergie  $E_A$  entspricht dann der Steigung dieser Geraden.

Unter Beleuchtung ist diese Vorgehensweise nur dann gültig, wenn der Photostrom  $J_{Ph}$  spannungsunabhängig ist. Ist dies nicht der Fall, kann eine Bestimmung der Aktivierungsenergie  $E_A$  durch Messung der Kurzschlussstromdichte  $J_{SC}$  und der offenen Klemmspannung  $U_{OC}$  bei verschiedenen Beleuchtungsintensitäten und Temperaturen erfolgen. Nach Gleichung (2.5) ergibt sich bei jeder Temperatur eine korrespondierende  $J_{SC}$ - $U_{OC}$  Kennlinie, aus welcher der Diodenqualitätsfaktor  $A$  unter Beleuchtung bestimmt werden kann. Einsetzen des Ausdrucks für  $J_0$  (2.25) in Gleichung (2.5) führt unter Vernachlässigung der 1 im Argument des natürlichen Logarithmus zu:

$$U_{OC} = \frac{E_A}{e} - \frac{AkT}{e} \ln\left(\frac{J_{00}}{J_{Ph}}\right) \quad (2.27)$$

Da die Photostromdichte  $J_{Ph}$  unter offenen Klemmen ( $J = 0$ ,  $U = U_{OC}$ ) gleich der Kurzschlussstromdichte  $J_{SC}$  ist, kann somit die Aktivierungsenergie  $E_A$  für temperaturabhängige  $J_{00}$  aus der Auftragung der Leerlaufspannung gegen die Temperatur und der Extrapolation zu  $T=0K$  ermittelt werden.

In Tabelle 2.1 sind für die unterschiedlichen Rekombinationsmechanismen die Diodenidealitätsfaktoren und deren Aktivierungsenergien angegeben.

**Tabelle 2.1:** Übersicht über die verschiedenen Rekombinationsmechanismen mit dem dazugehörigen Diodenidealitätsfaktor A, der Temperaturabhängigkeit sowie deren Aktivierungsenergien. Dabei ist T die Temperatur in Kelvin,  $kT^*$  die charakteristische Energie, die den exponentiellen Abfall der Störstellendichte beschreibt, und  $E_{00}$  die charakteristische Energie, die den Übergang vom tunnelunterstützten Prozess zur rein thermischen Aktivierung darstellt.

Rekombinationsmechanismus	Diodenidealitätsfaktor A	$E_A$
Rekombination im Bahngebiet	1	$E_G$
Rekombination über eine tiefe Störstelle in der Raumladungszone	2	$E_G$
Rekombination über eine exponentielle Verteilung von Störstellen in der Raumladungszone	$\frac{2T^*}{T + T^*} ; 1 \leq A \leq 2$	$E_G$
Tunnelunterstützte Rekombination über exponentielle Störstellenverteilung in der Raumladungszone	$2 \left[ 1 - \frac{E_{00}}{3(kT)^2} + \frac{T}{T^*} \right]^{-1}$	$E_G$
Rekombination über Störstellen an der Grenzfläche	$1 + \frac{N_A}{N_D} ; 1 \leq A \leq 2$	$\Phi_b^p$
Tunnelunterstützte Rekombination über Störstellen an der Grenzfläche	$\frac{E_{00}}{kT} \coth \left[ \frac{E_{00}}{kT} \right]$	$\Phi_b^p$

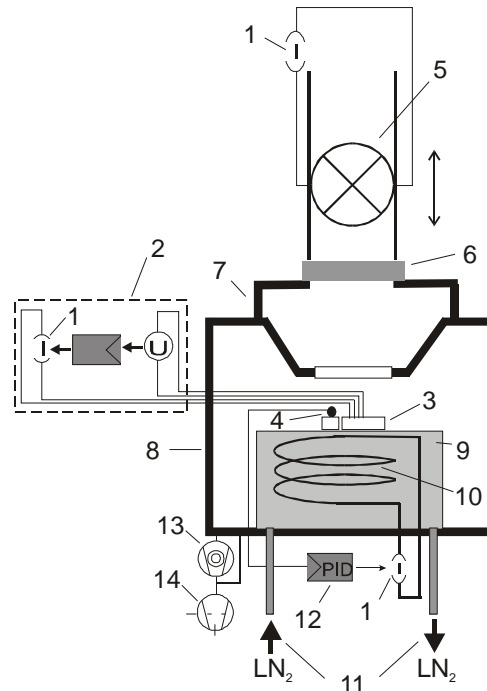
Für tunnelunterstützte Rekombinationsmechanismen ergeben sich temperaturabhängige Diodenqualitätsfaktoren A.

Um Aussagen über den dominierenden Rekombinationsmechanismus der CIS-Solarzellen mit ZnSe-Puffer im Dunkeln und unter Beleuchtung treffen zu können, werden intensitäts- und temperaturabhängige Strom-Spannungs-Kennlinien (IV-T) aufgenommen. Die Temperaturabhängigkeit des Diodenqualitätsfaktors und die Aktivierungsenergie der Sperrsättigungsstromdichten werden aus den IV-Kennlinien extrahiert.

Der Aufbau des IV-T Messplatzes ist in Abbildung 2.20 skizziert. Die Solarzellen werden dafür in einen evakuierbaren Kryostaten mit einem Quarzfenster eingebaut. Der Probenhalter wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Die jeweilige Temperatur wird durch elektrisches Gegenheizen geregelt. Die Messung erfolgt von hohen Temperaturen (320 K) zu niedrigen Temperaturen (180 K) in 10 K-Schritten. Bei jeder Temperatur werden eine Dunkelmessung und anschließend Messungen mit 12 unterschiedlichen Intensitäten von  $100 \text{ mW/cm}^2$  bis  $0.5 \text{ mW/cm}^2$  vorgenommen. Die Variation der Intensitäten wird mittels der Beleuchtung durch ein Filtrerrad realisiert, welches mit Graufiltern verschiedener optischer Dichten versehen ist.

Die Spannungen werden mit einer Keithley SMU 238 (engl.: Source Measure Unit) generiert. Die IV-Kennlinien werden in einer Vierspitzen-Konfiguration gemessen, um den Einfluss der

Übergangswiderstände an Front- und Rückkontakt auszuschließen. Der Ablauf der Messungen wird mit einem Messrechner gesteuert.



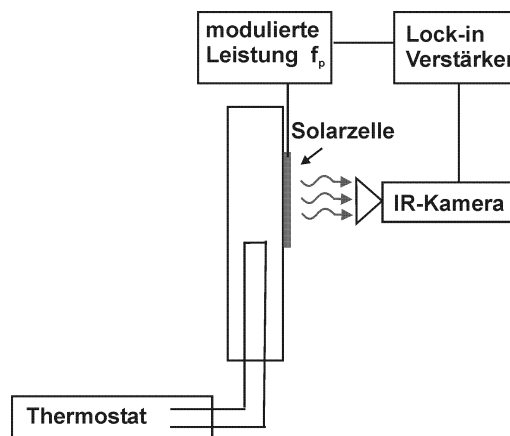
**Abbildung 2.20:** Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Bestimmung der temperatur- und intensitätsabhängigen Strom-Spannungs-Charakteristik von Solarzellen. 1: Stromquelle, 2: Strom-Spannungs-Messeinheit, 3: Probe, 4: Temperatursensor, 5: höhenverstellbare Lichtquelle, 6: Graufilter, 7: Abschatter, 8: Kryostat, 9: Metallblock, 10: Heizspirale, 11: Zu- und Abführung des flüssigen Stickstoffes, 12: Regeleinheit der Heizung, 13: Turbopumpe, 14: Drehschieberpumpe.

### 2.3.2.3 Bestimmung von Strominhomogenitäten in Solarzellen mittels IR-Thermographie

Die IR-Thermographie ist eine Methode zur zerstörungsfreien Abbildung von elektrischen Strömen in Halbleiterstrukturen und anderen Materialien. Dadurch können lokale Änderungen der Leitfähigkeit und der Emissivität nachgewiesen werden. Fließt durch ein elektronisches Bauteil Strom, führt dies zu einer Erwärmung aufgrund der spezifischen Leitfähigkeit des Materials. Hohe Leitfähigkeit führt zu hohen Stromdichten und damit zu einer stärkeren Erwärmung.

Das Bauteil emittiert aufgrund der Erwärmung Strahlung. Das Spektrum der emittierten Strahlung ergibt sich dabei aus dem Planckschen Strahlungsgesetz, muss aber noch um die wellenlängenabhängige Emissivität korrigiert werden. Das Maximum der spektralen Wellenlängenverteilung ist temperaturabhängig (Wiensches Verschiebungsgesetz) und liegt für die Raumtemperatur im infraroten Bereich ( $\lambda \approx 17 \mu\text{m}$ ). Nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz steigt die Gesamtenergieabgabe  $I$  eines schwarzen Strahlers pro Zeit- und Flächeneinheit mit der vierten Potenz seiner Temperatur  $T$ . Die Variation der Strahlungsleistung wird bei der Thermographie detektiert.

Mikroskopische Kurzschlüsse (engl.: Shunts), die in Solarzellen auftreten können und die Zellenqualität aufgrund eines dadurch erhöhten Parallelwiderstands verschlechtern, bewirken durch den höheren Stromfluss lokale Hitzeentwicklungen. Die erwartete Erwärmung bei 1 mW elektrischer Leistung liegt bei 10  $\mu\text{K}$ . Für  $\text{CuInS}_2$ -Solarzellen wurden bei  $10\text{mW}/\text{cm}^2$  Leistungsdichte mittlere Temperaturänderungen von  $\Delta T = 3\text{--}4\text{ mK}$  detektiert [Perez '03]. Infrarot-Kameras (IR) aus  $\text{HgCdTe}$  erreichen ein Temperaturauflösungsvermögen von 40mK. Um Temperaturschwankung, die kleiner als 1 mK sind, auf einer  $23^\circ\text{C}$  warmen Probe detektieren zu können, wird das Prinzip der Lock-in-Thermographie verwendet. Die Lock-In-Technik verbessert das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (S/R) der Messung, indem ein periodisch mit der Frequenz  $f$  modulierte Messsignal erzeugt wird. Dieses Messsignal wird mit dem Referenzsignal mit gleicher Frequenz, dessen Phaseverschiebung bekannt ist, korreliert. Dadurch wird zum einen der konstante Untergrund abgezogen, der durch die Umgebungstemperatur entsteht, zum anderen wird das S/R der Signalamplitude und der Phase verbessert. Mit der Lock-In-Technik kann eine Messgenauigkeit von bis zu  $\Delta T = 100\text{ }\mu\text{K}$  erreicht werden.



**Abbildung 2.21:** Prinzip der IR-Thermographie an einer Solarzelle mittels Lock-in-Technik.

Der schematische Aufbau eines Lock-in-Thermographie-Systems ist in Abbildung 2.21 dargestellt. Die Solarzelle liegt auf einem Probenhalter und wird über ein Thermostat auf  $23^\circ\text{C}$  gehalten. Die an der Solarzelle angelegte Spannung ( $U_{\text{mess}}$ ) wird so gewählt, dass der in der Solarzelle fließende Strom in etwa dem Kurzschlussstrom entspricht. Um ein Referenzsignal für die Lock-In-Messung zu erhalten, wird die Spannung zwischen 0V und  $U_{\text{mess}}$  mit einem Frequenzgenerator moduliert. Die eingeprägte Energiedichte wird über eine Vier-Punkt-Messung bestimmt, bei der sowohl die Spannung als auch der Strom gemessen werden. Die Wärmestrahlung der Probe wird mittels einer IR-Kamera mit einer Ortsauflösung von  $10\mu\text{m}$  detektiert. Sind lokale Unterschiede in der Leitfähigkeit des Materials oder in der Emissivität vorhanden, kommt es zu örtlichen Schwankungen in der Intensität der emittierten IR-Strahlung, die direkt in die Temperaturdifferenzen  $\Delta T$  umgerechnet werden. Eine ausführlichere Beschreibung der IR-Thermographie von  $\text{CuInS}_2$ -Solarzellen findet sich bei [Perez '03].



## 3 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 MOCVD von ZnSe auf CuInS<sub>2</sub>

In diesem Kapitel werden die Wachstumsprozesse der ZnSe-Abscheidung für die in dieser Arbeit untersuchten Schichten dargestellt. Die wichtigsten Prozessparameter der metallorganischen chemischen Gasphasendeposition (MOCVD) sind die Depositionstemperatur, der Druck im Reaktor (Reaktordruck), die Partialdruckverhältnisse der metallorganischen Verbindungen, der Gesamtfluss der Gase im Reaktor und die Wachstumszeit (siehe auch Abschnitt 2.2).

Das Wachstum von ZnSe im diffusionskontrollierten Temperaturbereich für die Kombination von DTBSe und DMZn-TEN als Ausgangsstoff ist erst ab einer Temperatur von 320 °C möglich [Gebhardt]. Aufgrund dessen wird für niedrigere Temperaturen das photo-unterstützte Wachstum (PAG) mittels einer 75 W Xenon-Lampe angewendet (s. Abschnitt 2.2), wodurch die Dekomposition des DMZn-TEN und die Adsorption des Zinks, der wachstumslimitierenden Komponente, unterstützt wird [Gebhardt].

Die Richtwerte der Prozessparameter für das Wachstum von ZnSe auf CuInS<sub>2</sub> (CIS) basieren auf den Literaturwerten [Kampschulte '99] für das Wachstum von ZnSe auf GaAs, CuGaSe<sub>2</sub> und Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub> (CIGSSe). Die besten CIGSSe-Solarzellen mit MOCVD-ZnSe-Puffer wurden bei 280°C prozessiert [Siebentritt '02]. In dieser Arbeit wurde erstmalig ZnSe auf CuInS<sub>2</sub> abgeschieden.

Um ein besseres Verständnis des Wachstums der ZnSe-Schicht auf dem polykristallinen CIS-Absorber zu erhalten und für grundlegenden Messungen wird zuerst das Wachstum von epitaktischen ZnSe auf monokristallinem GaAs und epitaktischem CIS untersucht.

Grundlegende Messungen zur Bestimmung der Interdiffusion am ZnSe/CIS-Übergang wurden an 140nm bzw. 1µm dicken ZnSe-Schichten auf epitaktischem und polykristallinem CIS durchgeführt (siehe Abschnitt 3.2.3). Zur Bestimmung der Bandverbiegung des CIS/ZnSe-Heteroübergangs wurde ZnSe bei 280°C und Depositionszeiten von 0.3 min bis 3 min sequentiell abgeschieden (siehe Abschnitt 3.2.2). Die Prozesstemperatur von 250°C wurde gewählt, weil bei dieser Temperatur und einer Wachstumszeit von 6 min die besten CIS-Solarzellen mit ZnSe-Puffer hergestellt wurden (siehe Abschnitt 3.2.5).

#### 3.1.1 Wachstum von ZnSe auf epitaktischem CuInS<sub>2</sub> und GaAs-Wafern

Zunächst wird das Wachstum von ZnSe auf den epitaktischen CIS-Schichten untersucht. Die epitaktischen CIS-Schichten wurden auf Si[100]- bzw. Si[111]-Wafern am Institut für Festkörperphysik der Universität Jena von T. Hahn präpariert [Hahn '98b; Metzner '96]. Auf

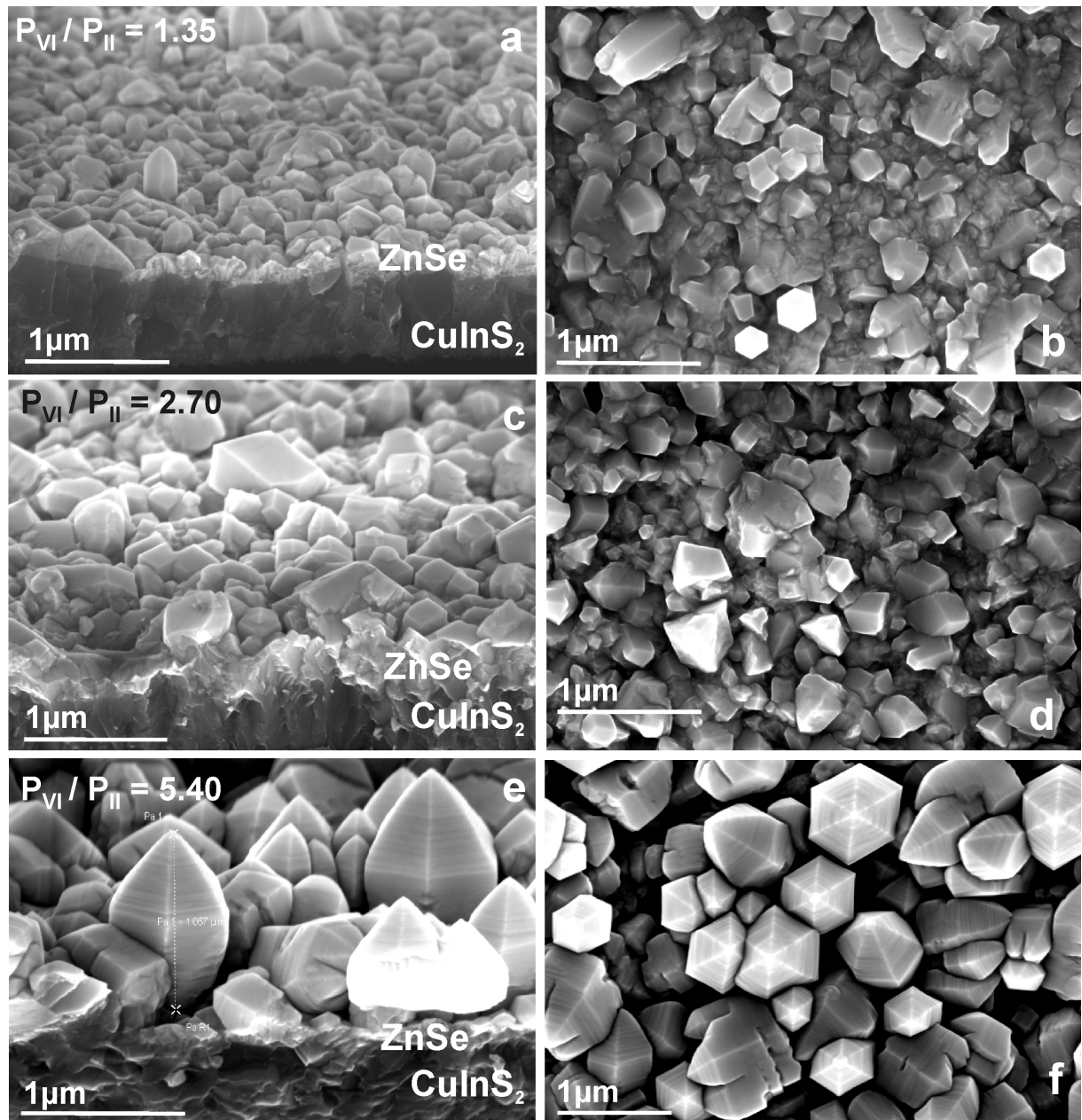
Si[111] wächst CIS[112], welches auch die Hauptorientierung des für die Solarzellen verwendeten polykristallinen CIS ist. Diese epitaktischen CIS-Schichten weisen jedoch eine Rauigkeit von 200 nm auf. Deshalb wurden zusätzlich CIS-Schichten auf Si[100] verwendet, die eine geringere Rauigkeit (< 20 nm) aufweisen. Glatte epitaktische Schichten sind zur Untersuchung der Interdiffusion und für die Bestimmung der Bandanpassung der Heterogrenzfläche wichtig.

In Tabelle 3.1 sind die für diese Abscheidung verwendeten Prozessparameter angegeben. Der Druck im Reaktor  $P_R$  und die Gesamtgasflussmenge durch den Reaktor  $Q_{\text{tot}}$  wurden bei allen Prozessen konstant auf 300 mbar und 3500 ml/h gehalten. Die Wachstumstemperaturen wurden zwischen 250°C und 340°C variiert.

**Tabelle 3.1:** Die Prozessparameter für das Wachstum von ZnSe auf epitaktischem CIS, mit  $P_{\text{VI}}/P_{\text{II}}$  dem Partialdruckverhältnis von DTBSe zu DMZn-TEN im Reaktor, T der Wachstumstemperatur,  $P_R$  dem Druck im Reaktor,  $Q_{\text{tot}}$  dem Gesamtgasfluss durch den Reaktor und t der Wachstumszeit.

$P_{\text{VI}}/P_{\text{II}}$	T [°C]	$P_R$ [mbar]	$Q_{\text{tot}}$ [ml/h]	t [min]
1.35–5.40	250–340	300	3500	0.3–180

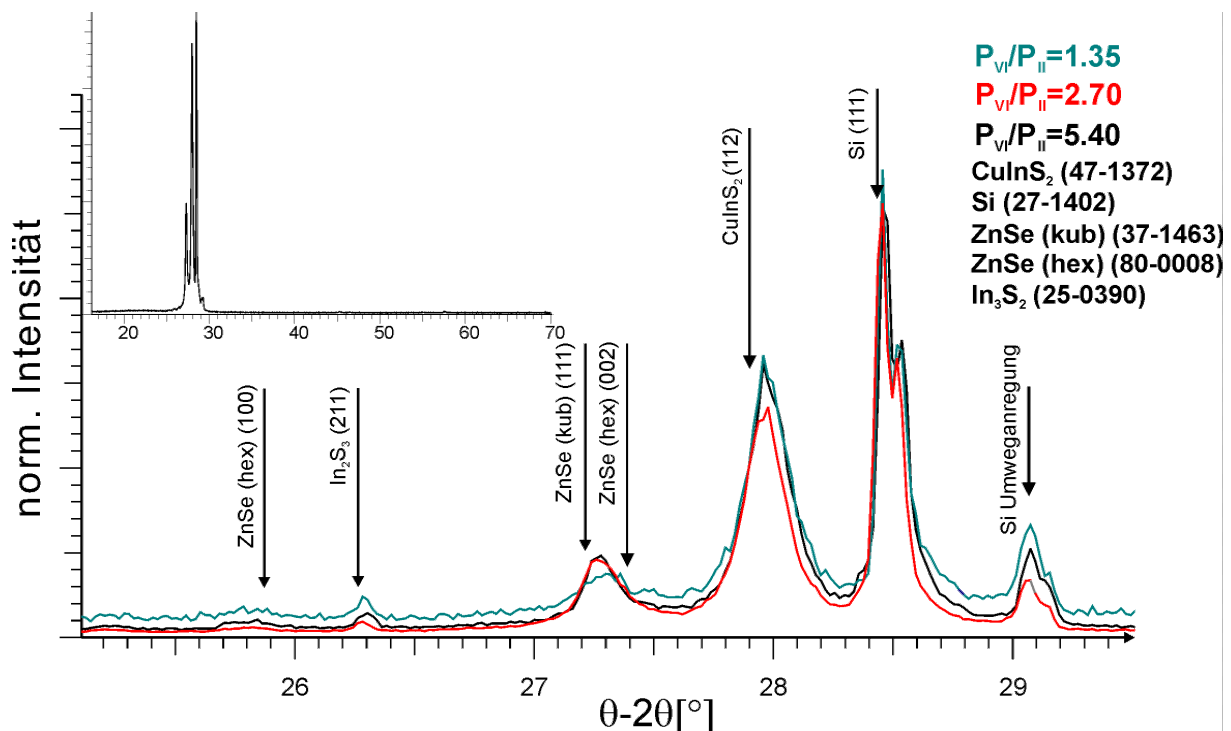
Die Querschnitts- und Aufsichts-REM-Aufnahmen in Abbildung 3.1 zeigen die Morphologie der ZnSe-Schichten in Abhängigkeit des Partialdruckverhältnisses von DTBSe ( $P_{\text{VI}}$ ) zu DMZn-TEN ( $P_{\text{II}}$ ) im Reaktor ( $P_{\text{VI}}/P_{\text{II}}$ -Verhältnis). Die CIS-Schichten wurden auf einem Si[111]-Wafer gewachsen und stammen alle aus demselben Herstellungsprozess. Alle ZnSe-Schichten sind bei 250 °C abgeschieden, die Depositionsdauer betrug 120 min. Die Dicken der ZnSe-Schichten wurden aus den REM-Querschnittsaufnahmen ermittelt. Ein  $P_{\text{VI}}/P_{\text{II}}$ -Verhältnis von 1.35 resultiert in dünnen ZnSe-Schichten mit durchschnittlichen Dicken von 70 ( $\pm 10$ ) nm mit separaten ZnSe-Kristalliten an der Oberfläche. Bei einem  $P_{\text{VI}}/P_{\text{II}}$  Verhältnis von 2.7 beträgt die mittlere Schichtdicke 200 ( $\pm 10$ ) nm, mit vergleichbaren ZnSe-Kristalliten an der Oberfläche. Die ZnSe-Kristallite weisen eine hexagonale Form auf und wachsen säulenartig auf der Oberfläche (Abbildung 3.1). Eine weitere Verdopplung des  $P_{\text{VI}}/P_{\text{II}}$ -Verhältnisses führt zu hochorientierten hexagonalen ZnSe-Kristalliten mit bis zu 1  $\mu\text{m}$  Durchmesser und bis zu 1.5  $\mu\text{m}$  Höhe. Die durchgehende ZnSe-Schicht hat hierbei eine durchschnittliche Dicke von 130 ( $\pm 10$ ) nm. Aufgrund der geringeren Rauigkeit und der größeren Schichtdicke ist das  $P_{\text{VI}}/P_{\text{II}}$ -Verhältnis von 2.7 für Temperaturen von bis zu 300 °C gewählt worden. Für höhere Temperaturen, bei denen kein photounterstütztes Wachstum benötigt wird, kann ein kleineres  $P_{\text{VI}}/P_{\text{II}}$ -Verhältnis von 1.2 verwendet werden, da kein zusätzliches DMZn-TEN aufgebrochen wird und somit ein geringerer Se-Überschuss ausreichend ist. Das günstige  $P_{\text{VI}}/P_{\text{II}}$ -Verhältnis von 2.7 stimmt mit dem Literaturwert für das ZnSe-Wachstum auf CIGSSe überein [Kampschulte '99].



**Abbildung 3.1:** Verkippte REM Querschnitts- (a,c,e) und Aufsichtsaufnahmen (b,d,f) von ZnSe/CIS(/Si[111]), welche bei 250°C über 120 min mittels PAG abgeschieden wurden. Die  $P_{VI}/P_{II}$  – Verhältnisse betrugen: (a,b):  $P_{VI}/P_{II} = 1.35$ , (c,d):  $P_{VI}/P_{II} = 2.7$ , (e,f):  $P_{VI}/P_{II} = 5.4$ .

**Tabelle 3.2:** Schichtdicken ( $d$  [ $\mu\text{m}$ ]) der durchgehenden ZnSe-Schichten aus Abbildung 3.1, ermittelt aus den REM-Querschnitts-Aufnahmen.

$P_{VI}/P_{II}$	T [ $^{\circ}\text{C}$ ]	t [min]	d [ $\mu\text{m}$ ]
1.35	250 $\pm$ 1	120	0.07 $\pm$ 0.01
2.7	250	120	0.20 $\pm$ 0.01
5.4	250	120	0.13 $\pm$ 0.01



**Abbildung 3.2:** Übersicht (oben links) und Detail der Röntgenbeugungsdiffraktogramme von ZnSe/CIS/Si[111] gewachsen mit  $P_{VI}/P_{II}$ -Verhältnissen von 1.35, 2.7, und 5.4 welche bei 250°C über 120 min mit PAG abgeschieden wurden (siehe Abbildung 3.1). Die Zählraten sind auf den Si(111)-Peak normiert. Die entsprechenden Symbole sind in der Legende angegeben, die Nummer in der Klammer bezieht sich auf den Eintrag in der JCPDS-Datenbank.

In Abbildung 3.2 sind Röntgen-Diffraktogramme von ZnSe/CIS/Si[111]-Schichtsystemen bei verschiedenen  $P_{VI}/P_{II}$ -Verhältnissen dargestellt. Das Diffraktogramm wurde in  $\theta$ -2 $\theta$ -Konfiguration aufgenommen, als Röntgenquelle diente CuK $\alpha$ -Strahlung. Die Beugungsreflexen wurden mit Hilfe der JCPDS-Datenbank entsprechend indiziert. Die einzelnen Diffraktogramme sind auf die Intensität des Si (111)-Reflexes normiert worden, um einen besseren Vergleich zu ermöglichen. Die Doppelmaximumstruktur des Si (111)-Reflexes ist auf die Cu-K $\alpha_{1,2}$ -Röntgenstrahlung der Anregungsstrahlung zurückzuführen. Das Si-Substrat führt neben dem (111)-Reflex zu einem weiteren Reflex bei 29.12°, der durch Umweganregungen im Si zustande kommt. Umweganregungen entstehen durch Mehrfachstreuung der Röntgenstrahlung im Kristall und treten insbesondere unter Rotation der Probe um  $\varphi$  im  $\theta$ -2 $\theta$  Modus auf [Chang '84; Cole '62].

Beim Wachstum von CIS auf Si[111] werden nur CIS-Beugungsreflexe in [221]-Richtung beobachtet, wie es für epitaktische Schichten erwartet wird. Da die Einheitszelle des CIS einer verdoppelten Zinkblendestruktur entspricht (s. Abschnitt 2.1.2), gilt für Gitterparameter  $a = b$ ,  $c \approx 2a$ . ZnSe kristallisiert bei Temperaturen  $< 1425^\circ\text{C}$  in der Zinkblendestruktur (s. auch Abschnitt 2.1.1 / Anhang B), deren Gitterkonstanten in allen Raumrichtungen gleich sind  $a = b = c$ . Dies führt dazu, dass epitaktische ZnSe-Schichten in Richtung der [111]-Vorzugsorientierung auf [221] orientiertem CIS wachsen. Die ZnSe-Schicht, die mit  $P_{VI}/P_{II}=1.35$  präpariert wurde, zeigt eine geringere Intensität im ZnSe (111)-Reflex als die

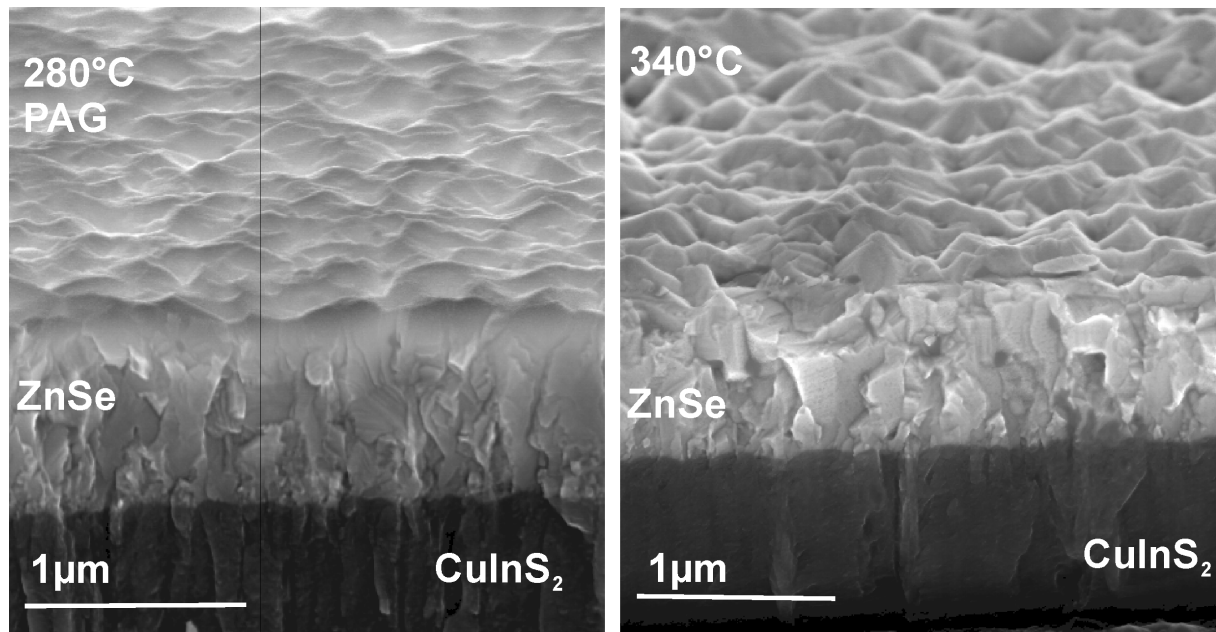
beiden anderen Schichten. Diese ZnSe-Schicht ist dünner als die beiden anderen ZnSe-Schichten (Tabelle 3.2). Die großen hexagonalen ZnSe-Kristallite, die in Abbildung 3.1 bei  $P_V/P_{II} = 5.4$  zu sehen sind, führen zu keiner Intensitätssteigerung im ZnSe (111)-Reflex, es kommt zu einem kleinen Beitrag des hexagonalen ZnSe (100)-Reflexes. Die Halbwertsbreite der Beugungsreflexe von  $0.2^\circ$  wird zum einen durch die Cu-K $\alpha_{1,2}$ -Röntgenstrahlung verursacht, zum anderen durch Verspannungen in der Schicht. Die Schulter beim kubischen ZnSe (111)-Reflex kann vom (002)-Reflex einer hexagonalen ZnSe Phase herrühren.

Zusätzlich wurde das ZnSe-Wachstum auf GaAs-Wafern (Rauigkeit < 0.1 nm) untersucht, um die Wachstumsrate von ZnSe bei den unterschiedlichen Prozessparametern zu bestimmen. Die ZnSe-Schichtdicke wurde mit DekTak-Messungen bzw. REM ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst. Man erkennt deutlich, dass die Schichten mit photounterstütztem Wachstum (PAG) aufgrund des photokatalytischen Effektes sehr viel schneller wachsen (s. Abschnitt 2.2). Die Wachstumsrate steigt im diffusionskontrollierten Temperaturbereich ( $T < 320^\circ\text{C}$ ) exponentiell mit der Temperatur an. Eine Erhöhung der Wachstumstemperatur von  $250^\circ\text{C}$  auf  $280^\circ\text{C}$  vergrößert deshalb die Wachstumsrate von  $0.5 \mu\text{m/h}$  auf  $1.1 \mu\text{m/h}$  mit PAG (s. Abschnitt 2.2). Bei  $280^\circ\text{C}$  und einer Depositionszeit von 60 min mit PAG wurde eine  $1,1 \mu\text{m}$  dicke ZnSe-Schicht abgeschieden, damit ist die Wachstumsrate des ZnSe auf GaAs mit der bei  $340^\circ\text{C}$  ohne PAG bei der gleichen Depositionszeit vergleichbar (Tabelle 3.3).

**Tabelle 3.3:** Die Dicke  $d$  und Wachstumsrate  $r$  von ZnSe auf einkristallinem GaAs mit und ohne PAG. Die Prozesstemperaturen waren  $250^\circ\text{C}$  und  $280^\circ\text{C}$ , das  $P_V/P_{II}$ -Verhältnis betrug 2.7.

T [ $^\circ\text{C}$ ]	d [ $\mu\text{m}$ ]	r [ $\mu\text{m/h}$ ]	t [min]	
250	$0.25 \pm 0.05$	0.08	180	
250	$1.5 \pm 0.05$	0.5	180	PAG
280	$0.7 \pm 0.05$	0.7	60	
280	$1.1 \pm 0.05$	1.1	60	PAG
340	$1.0 \pm 0.01$	1.0	60	

Diese Ergebnisse dienen als Richtwerte für das Wachstum auf epitaktischem CIS.



**Abbildung 3.3:** Verkippte REM-Querschnittsaufnahmen von ZnSe/CIS/(Si[100]). Links: Abscheidetemperatur: 280°C; Depositionszeit 60 min; PAG. Rechts: Abscheidetemperatur: 340°C; Depositionszeit 60 min.

Die Abbildung 3.3 zeigt den Einfluss der Oberflächenrauigkeit des CIS-Substrats auf das Wachstum der ZnSe-Schicht. Im Gegensatz zu den ZnSe-Schichten in Abbildung 3.1, die auf CIS-Schichten mit einer Rauigkeit von bis zu 200 nm gewachsen wurden, bilden sich keine großen separierten ZnSe-Kristallite auf den CIS-Schichten mit Rauigkeit  $\leq 20$  nm. Die ZnSe-Schicht ist geschlossen und weist eine geringe Rauigkeit von weniger als 50 nm auf. In den REM-Aufsichtsaufnahmen sind einzelne Körner zu erkennen, die auf ein kolumnares Wachstum der ZnSe-Schicht schließen lassen. Die ZnSe-Schicht wächst folglich ohne eingeschlossene Hohlräume in kolumnaren Kristalliten auf der CIS-Schicht auf. Bei 280°C und einer Depositionszeit von 60 min mit PAG wurde eine  $0.95 \pm 0.01$  µm dicke ZnSe-Schicht abgeschieden. Damit ist die Wachstumsrate des ZnSe auf glatten CIS-Schichten vergleichbar mit der des ZnSe auf GaAs-Wafern. Ohne PAG wurde eine  $0.8 \pm 0.01$  µm dicke ZnSe-Schicht bei gleicher Depositionszeit erst bei einer Temperatur von 340°C erzielt. Das bedeutet, dass in diesem Fall durch PAG eine um 60°C niedrigere Depositionstemperatur gewählt werden kann, um eine vergleichbare Wachstumsrate wie bei der Abscheidung ohne PAG zu erreichen.

### 3.1.2 Wachstum von ZnSe auf polykristallinem CuInS<sub>2</sub>

Für das Wachstum auf polykristallinem CIS wurden CIS-Absorber der Abteilung SE3 des Hahn-Meitner-Instituts verwendet [Klaer '98], deren Rauigkeit 0.5–1.5 µm betrug.

Die Kupfersulfidschicht, die sich als zweite Phase bei kupferreich gewachsenen Absorbern ausbildet, wurde unmittelbar vor dem Einschleusen in die MOCVD-Anlage durch KCN-Ätzen

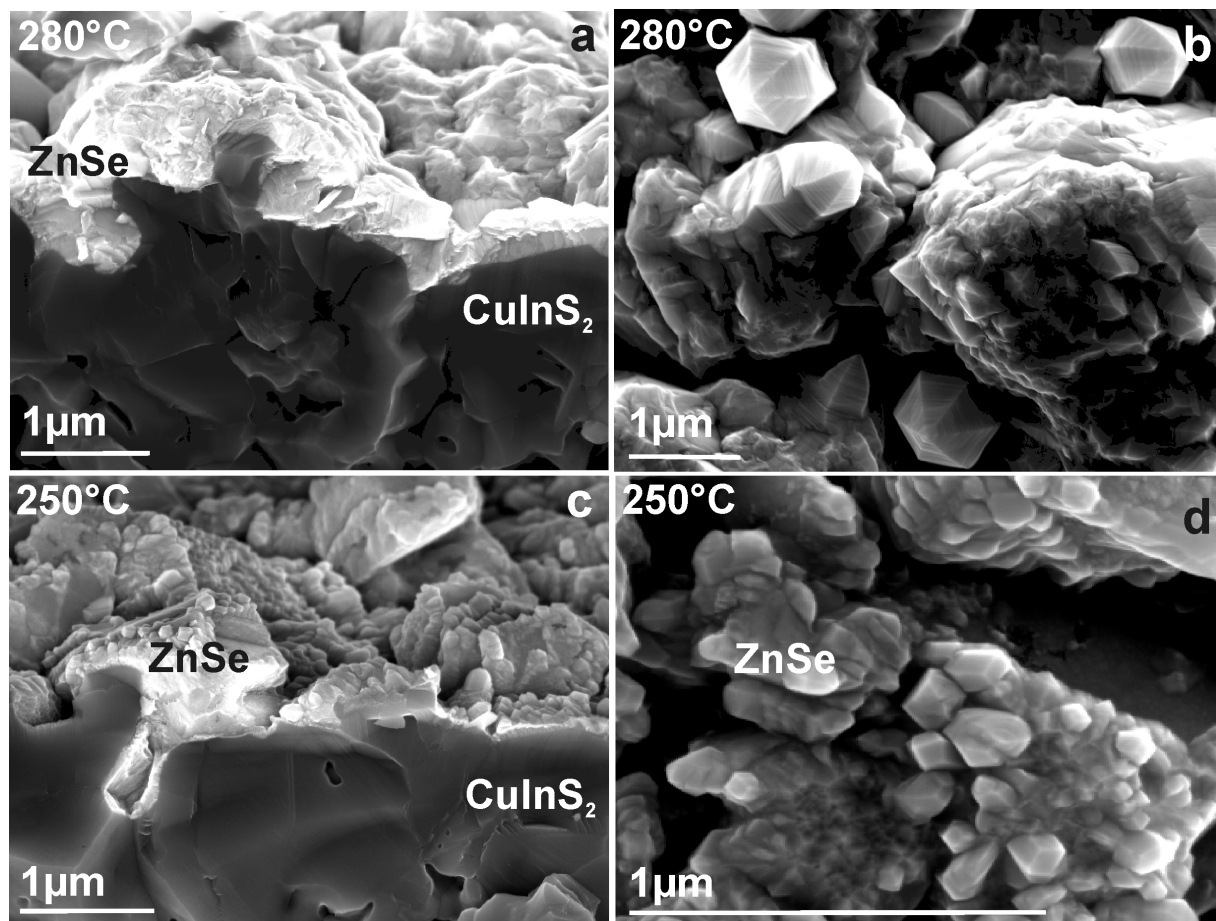
entfernt. Die Wachstumsparameter sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst. Wie vorher gezeigt, ist ein  $P_{\text{VI}}/P_{\text{II}}$ -Verhältnis von 2.7 für das ZnSe-Wachstum auf CIS optimal (s. Abschnitt 3.1.1). Die Wachstumstemperaturen wurden zwischen 200°C und 280°C gewählt, da dieser Temperaturbereich für die ZnSe-Pufferschichten der CIS-Solarzellen verwendet wurde (siehe Abschnitt 3.2.4). Die verwendeten Depositionszeiten erstrecken sich von 0.3 min bis 150 min. Dabei wurden längere Depositionszeiten (bis zu 150 min) bei 250–280°C gewählt, um dickere ZnSe-Schichten (0.13  $\mu\text{m}$ –2.9  $\mu\text{m}$ ) zu erhalten. Die dicken ZnSe-Schichten werden benötigt, um Interdiffusionsexperimente (ERDA, XPS) und Strukturuntersuchungen (XRD, REM, TEM) durchführen zu können, sowie um die Position des Valenz- und Leitungsbandes (UPS, XPS) zu ermitteln. Die sehr kurzen Depositionszeiten (0.3 min–0.6 min–1 min bei 280°C) sind gewählt worden, um die Krümmung des Valenz- und Leitungsbandes an der Grenzfläche CIS/ZnSe sukzessive zu bestimmen. Zusätzlich wurden auch ZnSe-Schichten mit Depositionszeiten von 3 min bis 60 min untersucht, wie sie bei der Prozessierung von Solarzellen mit ZnSe-Pufferschicht verwendet werden.

Die Werte für den Druck im Reaktor ( $P_{\text{R}} = 300$  mbar) und den Gesamtfluss durch den Reaktor ( $Q_{\text{tot}} = 3500$  ml/h) wurden aus der Literatur [Kampschulte '98] für das Wachstum von ZnSe auf CIGS<sub>Se</sub> übernommen. Um bei niedrigen Temperaturen effizient wachsen zu können, ist ein photounterstützter Prozess (PAG) verwendet worden (s. Abschnitt 2.2).

**Tabelle 3.4:** Die Prozessparameter für das Wachstum von ZnSe auf polykristallinem CIS, mit  $P_{\text{VI}}/P_{\text{II}}$  dem Partialdruckverhältnis von DTBSe zu DMZn-TEN im Reaktor, T der Wachstumstemperatur,  $P_{\text{R}}$  der Druck im Reaktor,  $Q_{\text{tot}}$  der Gesamtgasfluss durch den Reaktor und t der Wachstumszeit.

$P_{\text{VI}}/P_{\text{II}}$	T [°C]	$P_{\text{R}}$ [mbar]	$Q_{\text{tot}}$ [ml/h]	t [min]
2.7	200–290	300	3500	0.3–150

Die Abhängigkeit der Morphologie und Textur der ZnSe-Schichten von der Abscheidetemperatur wurde mittels REM-Aufnahmen und Röntgenbeugungsmessungen (XRD, engl. x-ray diffraction) untersucht. Im Folgenden werden die Ergebnisse für die Wachstumstemperaturen von 250°C und 280°C dargestellt.



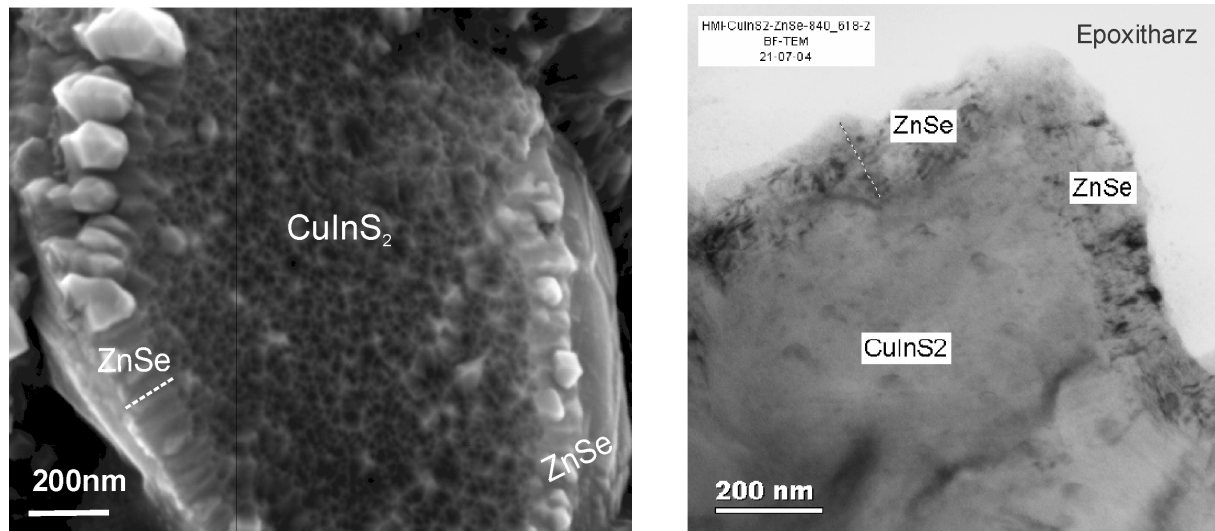
**Abbildung 3.4:** Um 70° verkippte REM Querschnitts- (a,c) und Aufsaufnahmen (b,d) von ZnSe/CIS(/Mo/Glas). Die ZnSe-Schichten wurden bei 280°C (a,b) und 250°C (c,d) abgeschieden. Die Depositionszeit betrug für alle Schichten 60 min mit PAG.

In Abbildung 3.4 sind Querschnitts- und Aufsaufnahmen von ZnSe/CIS- (/Mo/Glas)-Schichtsystemen dargestellt. Der CIS-Absorber und die ZnSe-Schicht sind deutlich zu erkennen. Die REM-Querschnittsaufnahmen zeigen, dass die ZnSe-Schicht keine eingeschlossenen Hohlräume bildet. Die ineinander verwachsenen Kristallite bilden das Profil der CIS-Absorber nach (konformale Bedeckung), wie es in Abbildung 3.4 unten in der Detailaufnahme eines CIS-Korns zu sehen ist. Die ZnSe-Schicht wird auf den polykristallinen Absorbern bei beiden Wachstumstemperaturen kompakt abgeschieden.

Um eine eindeutige Bestimmung der ZnSe-Morphologie auf dem CIS-Substrat zu erhalten, wurden Transmissionselektronenmikroskop-(TEM) Aufnahmen an einer ZnSe-Schicht an der ETH-Zürich durchgeführt, welche bei 250°C und 60 min prozessiert worden ist (Abbildung 3.5). Die TEM-Aufnahme in Abbildung 3.5 bestätigt die vollständige Bedeckung der CIS-Kristallite mit ZnSe. Die Hellfeld TEM-Aufnahme von dieser Schicht zeigt deutlich eine im Kontrast dunklere ZnSe-Schicht auf der CIS-Schicht, die mit EDX nachgewiesen wurde. Im Anschluss an die ZnSe-Schicht ist das amorphe Epoxidharz der Schicht-auf-Schicht Klebung zu sehen. Aus dieser Aufnahme wurde eine ZnSe-Schichtdicke von 130 nm bestimmt. Die Kristallreflexe für die ZnSe-Schicht aus den EDP weisen auf einen zum Großteil kubisch in [111]-Richtung strukturierten ZnSe-Anteil und einen kleineren hexagonalen Anteil hin. In der gleichen Abbildung oben rechts ist eine REM-Querschnittsaufnahme eines CIS-Korns mit

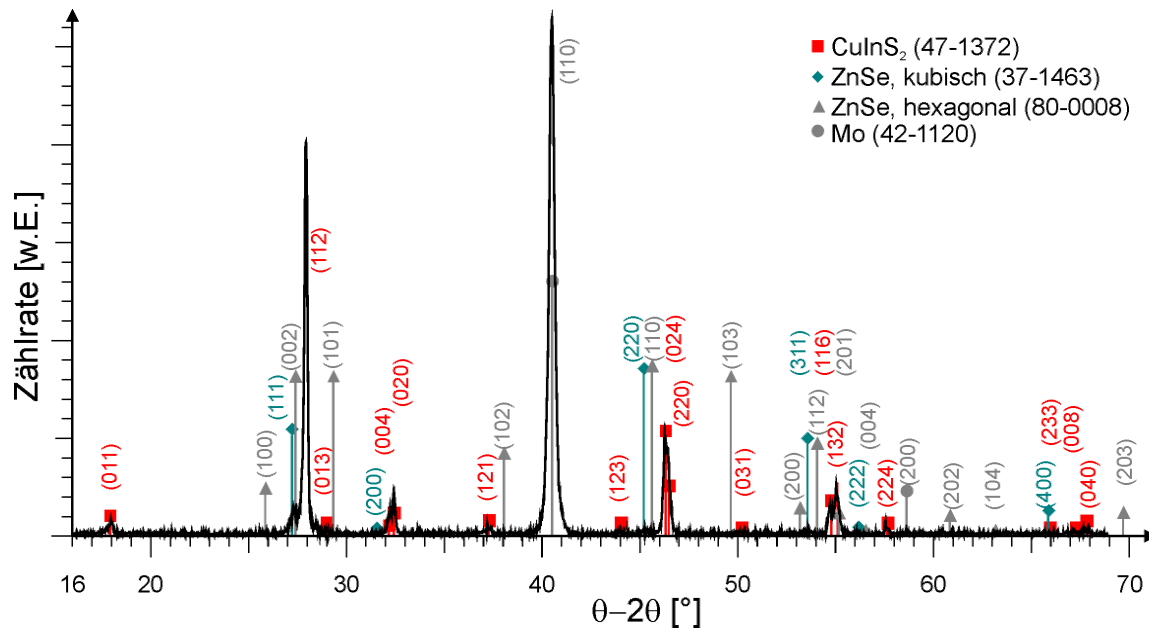


einer ZnSe-Schicht dargestellt, die unter gleichen Bedingungen prozessiert wurde. Die weiße Linie dient zur Verdeutlichung der CIS/ZnSe-Grenzfläche. Die Dicke der ZnSe-Schicht, die aus dieser Aufnahme ermittelt wurde, betrug ebenfalls  $130 \pm 10$  nm. Dies zeigt, dass die aus den REM-Aufnahmen bestimmten Schichtdicken zuverlässig sind.



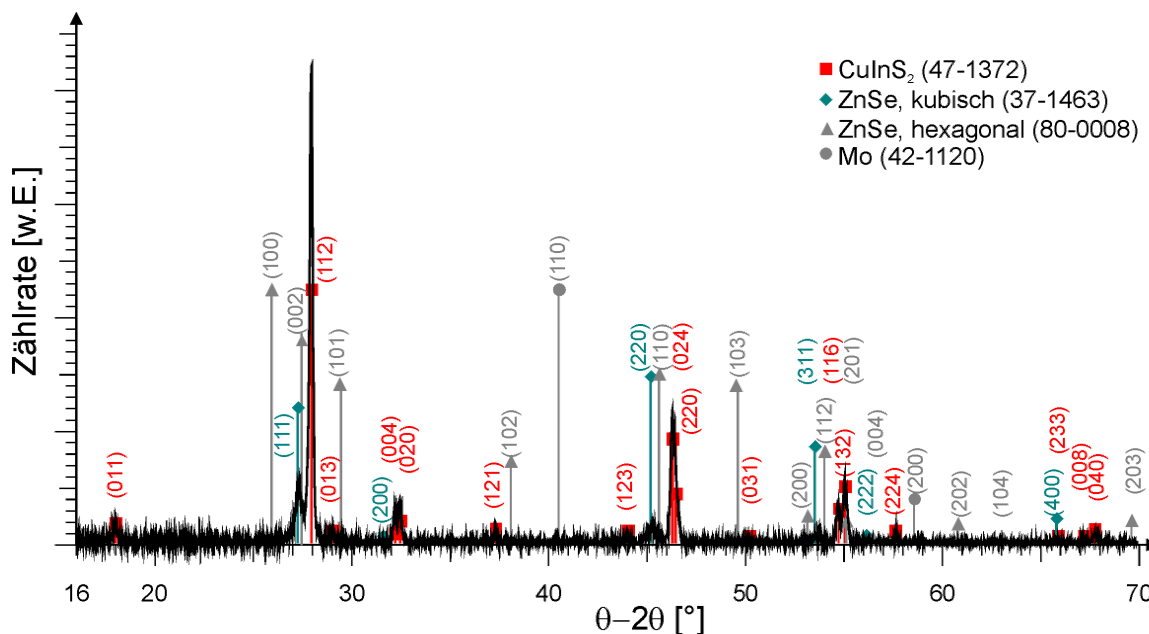
**Abbildung 3.5:** Links: REM-Querschnittsaufnahme eines CIS-Korns mit einer ZnSe-Schicht, die bei 250°C und 60 min prozessiert wurde. Die Dicke der ZnSe-Schicht, die anhand dieser Aufnahme ermittelt wurde, betrug  $130 \pm 10$  nm. Unten rechts: Hellfeld TEM-Aufnahme vom Querschnitt eines CIS-Korns mit ZnSe-Schicht, die ebenfalls bei 250°C und 60 min prozessiert wurde. Anhand dieser Aufnahme wurde ebenfalls eine ZnSe-Schichtdicke von 130 nm ermittelt.

Um die vorhandenen Kristallphasen und die Orientierung zu bestimmen, wurden XRD-Messungen an den ZnSe/CIS-Schichtsystemen durchgeführt. In Abbildung 3.6 ist das Röntgendiffraktogramm eines ZnSe/CIS/Mo-Schichtsystems dargestellt. Die Schichtdicke des ZnSe betrug ca.  $320 \pm 30$  nm (aus REM-Querschnittsaufnahmen). Die Zuordnung der Beugungsreflexe erfolgte mittels der JCPDS-Datenbank. Der Molybdän-(110)-Reflex hat die höchste Intensität in diesem Diffraktogramm. Die CIS-Schicht wird durch den (112)-Reflex bei  $2\theta \sim 28^\circ$  dominiert, wie es für eine polykristalline CuInS<sub>2</sub>-Schicht erwartet wird [He '02]. Daneben werden die dicht beieinander liegenden CuInS<sub>2</sub>-Reflexe (024) und (220) bei etwa  $2\theta = 46.5^\circ$ , sowie die CuInS<sub>2</sub>-Reflexe (004) und (020) bei  $32.5^\circ$  detektiert. Beugungsreflexe der ZnSe-Schicht zeigen aufgrund der geringen Schichtdicke wenig Intensität. Bei  $27.4^\circ$  ist der schwache (111)-Reflex des kubischen ZnSe zu erkennen.



**Abbildung 3.6:**  $\theta$ - $2\theta$  Röntgen-Diffraktogramm einer polykristallinen CIS-Probe, auf die bei 250°C über 120 min eine ZnSe-Schicht abgeschieden wurde. Der Untergrund der Messung wurde abgezogen. Für die wichtigsten Kristallphasen wurden die Winkellagen ( $2\theta$ ) der Beugungsreflexe markiert und entsprechend indiziert. Die entsprechenden Symbole sind in der Legende angegeben, die Nummer in der Klammer bezieht sich auf den Eintrag in der JCPDS Datenbank.

In Abbildung 3.7 wurde die Probe unter streifendem Einfall mit einem Winkel von  $1^\circ$  vermessen. Der Molybdän-Reflex ist nicht mehr zu beobachten. Dafür ist die Intensität des ZnSe-(111)-Reflexes bei  $27.4^\circ$  gestiegen. Es lassen sich nun weitere ZnSe-Beugungsreflexe beobachten. Bei  $45.2^\circ$  tritt der ZnSe-(220)-Reflex auf, bei  $53.5^\circ$  der ZnSe-(311)-Reflex.



**Abbildung 3.7:** Röntgen-Diffraktogramm gemessen unter streifendem Einfall ( $1^\circ$ ) einer polykristallinen CIS Probe, auf die bei 250°C über 120 min eine ZnSe-Schicht abgeschieden wurde. Der Untergrund der Messung wurde abgezogen. Für die wichtigsten Kristallphasen wurden die Winkellagen ( $2\theta$ ) der Beugungsreflexe entsprechend indiziert. Die entsprechenden Symbole sind in der Legende angegeben, die Nummer in der Klammer bezieht sich auf den Eintrag in der JCPDS-Datenbank.

### Kurzfassung von Abschnitt 3.1

- Erstmals wurden mittels MOCVD ZnSe-Schichten auf epitaktischen und polykristallinen CIS-Schichten abgeschieden.
- Ein  $P_{\text{VI}}/P_{\text{II}}$ -Verhältnis von 2.7 begünstigt das Wachstum von ZnSe auf CIS. Dieser Wert stimmt mit dem von T. Kampschulte gefundenen Wert für das ZnSe-Wachstum auf CIGSSe überein [Kampschulte '99].
- Das Kristallwachstum von ZnSe auf CIS ist kolumnar und wird durch die Rauigkeit des Substrates beeinflusst. Auf rauen Oberflächen bilden sich große kubische ZnSe-Kristallite mit Vorzugsrichtung [111], während auf glatten Oberflächen kompakte ZnSe-Schichten wachsen (konformale Bedeckung).
- Mit PAG wurde bei einer Temperatur von 280°C und einer Depositionszeit von 60 min eine vergleichbare Wachstumsrate von ZnSe auf CIS erzielt, wie bei der Abscheidung ohne PAG bei 340°C und der gleichen Depositionszeit.
- Eine vollständige kompakte Bedeckung der CIS-Schichten mit ZnSe wurde bei Temperaturen von 250°C, 280°C und 340°C erzielt.
- Bei der Abscheidung von ZnSe auf epitaktischen, nach [221] orientierten Schichten und polykristallinen CIS-Schichten mit [221] Vorzugsorientierung ist hochorientiertes Wachstum von kubischen ZnSe in [111]-Richtung zu beobachten.



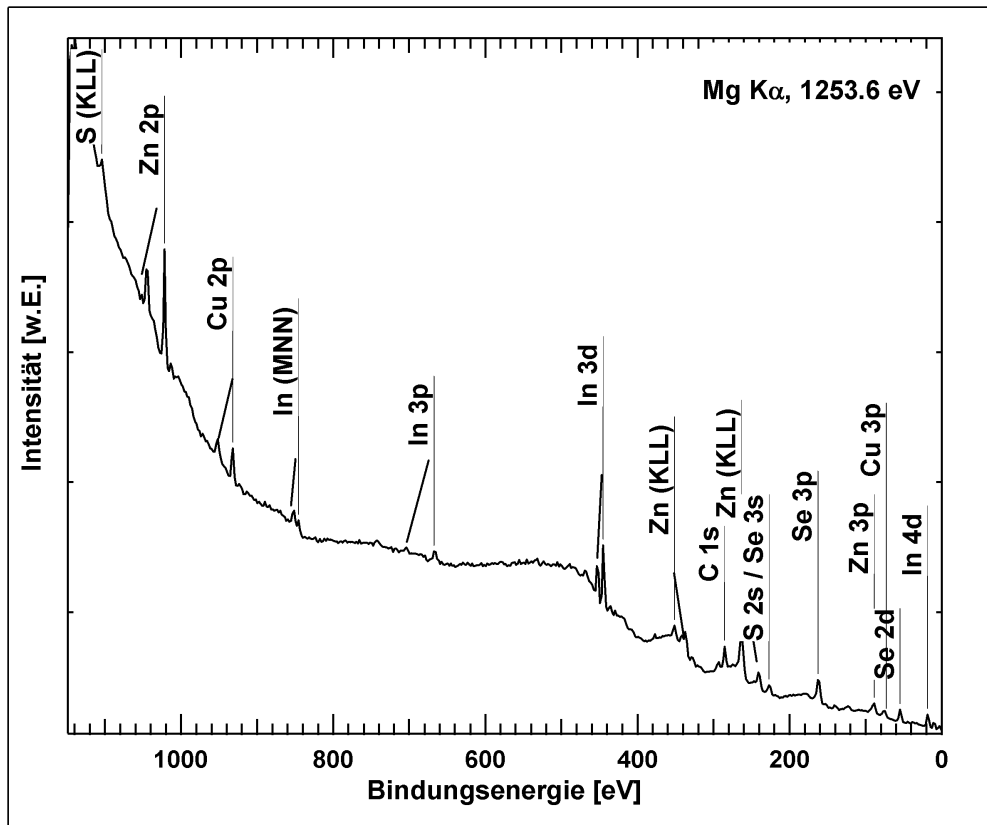
### **3.2 Elektronische und chemische Eigenschaften der ZnSe-Schichten und des Heteroübergangs**

Im Zentrum des folgenden Abschnitts stehen Untersuchungen zur Charakterisierung der für die Solarzellen verwendeten ZnSe-Puffer und des Heteroübergangs zum CIS. Die Oberfläche der optimierten ZnSe-Puffer wird mittels Photoelektronenspektroskopie (PES) analysiert. Die reinen Oberflächen von CIS und auf CIS sequentiell gewachsenem ZnSe wurden ebenfalls mittels PES analysiert, um die elektronische Bandanpassung am Heteroübergang zu bestimmen. Von besonderem Interesse für das Wachstum von ZnSe auf CIS ist auch die Frage nach der Interdiffusion der einzelnen Elemente bei der ZnSe-Deposition. Um die Interdiffusion zu untersuchen, wurden die Methoden der elastischen Rückstreudetektionsanalyse (ERDA), der Röntgenemissionsspektroskopie (XES), der Transmissionselektronenspektroskopie (TEM) und der Röntgendiffraktometrie (XRD) genutzt.

#### **3.2.1 Oberflächencharakterisierung des optimierten ZnSe-Puffers**

Um die Oberflächenbeschaffenheit der ZnSe-Schichten auf den CIS-Absorbern zu untersuchen, wurden Röntgenphotoelektronenspektren (XPS) aufgenommen. Die mit ZnSe beschichteten CIS-Schichten wurden unter  $N_2$ -Atmosphäre zur XPS-Untersuchung gebracht, um eine Kontamination der Oberfläche durch Luft zu vermeiden.

In Abbildung 3.8 ist das XPS-Übersichtsspektrum eines (KCN-geätzten) CIS-Absorbers mit einer ZnSe-Pufferschicht, die bei 250°C über 6 min abgeschieden wurde, bei Anregung mit einer Mg  $K_\alpha$ -Röntgenröhre der Energie  $E(K_\alpha)=1253,6$  eV gezeigt. Die wichtigen Photoemissionslinien aller Elemente liegen zwischen 0 und 1150 eV. Die Zuordnung der Emissionen zu den einzelnen Elementen erfolgte mit Hilfe von Angaben aus der Literatur [Moulder '92; Muilenberg '79] und die energetische Position der verschiedenen Photoemissionslinien ist in Tabelle 3.5 zusammengefasst.



**Abbildung 3.8:** XPS-Übersichtsspektrum eines CIS-Absorbers mit optimiertem ZnSe-Puffer (250 °C/6 min) bei Verwendung einer Mg-K $\alpha$ -Linie der Energie  $E(K\alpha)=1253,6$  eV.

**Tabelle 3.5:** Energetische Position der Photoemissionslinien der Elemente: Zn, Se, Cu, In, S und C aus Abbildung 3.8. Die Zuordnung erfolgte nach [Moulder '92].

Zn 2p [eV]	Zn 3s [eV]	Zn 3d [eV]	Zn(KLL) Auger-Linie [eV]
1045 / 1022	140	10	262 / 239 / 340 / 349
Se 3s [eV]	Se 3p [eV]	Se 2d [eV]	
233	169 / 163	57	
S 2s [eV]	S 2p [eV]		S (KLL) Auger-Linie [eV]
228	164 / 165		1103
Cu 2p [eV]	Cu 3p [eV]		
933 / 953	77		
In 3p [eV]	In 3d [eV]	In 4d [eV]	In(MNN) Auger-Linie [eV]
665 / 703	444 / 452	17	851 / 843
C 1s [eV]			
285			

Im XPS-Spektrum werden Zink und Selen eindeutig erkannt. Dabei zeichnet das Zink sich besonders durch die Zn2p-Emissionen bei 1045 eV und 1022 eV aus, die Zn3s-(140 eV) und Zn3d-(10 eV)-Niveaus zeigen bei dieser Messung nur schwache Emission. Im Bereich zwischen 262 eV und 349 eV liegen die Zn(KLL) Auger-Emissionen. Die Se-Emissionen sind teilweise von S-Emissionen des CIS-Absorbers überlagert (S2s/Se3s und S2p/Se3p). Ein eindeutiger Nachweis des Selens ist über die Se2d Emission bei 57eV gegeben. Zusätzlich zu den ZnSe-Signalen sind deutlich Cu-, In- und S-Signale vom CIS-Absorber zu erkennen.

Das Kupfer ist durch die Cu2p (953 eV und 933 eV) und Cu3p (77eV) gekennzeichnet. Das Indium weist zahlreiche Emissionen im dargestellten XPS-Spektrum auf: In4d (17 eV), In3d (444 eV und 452 eV), In3p (703 eV und 665 eV), sowie die Auger-Emissionen In(MNN) (851 eV und 843 eV). Der Schwefel lässt sich durch die S(KLL) Auger-Emission bei 1103 eV eindeutig identifizieren.

Das In-Signal vom CIS-Absorber ist nach der Deposition noch deutlich zu erkennen. Anhand der Energie der In 3d Elektronen (452 eV/444 eV) lässt sich nach (Abbildung 2.17) eine maximale Ausdringtiefe der Elektronen von weniger als 10 Monolagen bzw. 2 nm ermitteln. Daraus folgt, dass die ZnSe-Schicht entweder nicht durchgehend oder  $\leq 2$  nm dick ist.

### **3.2.2 Elektronischer Bandverlauf an der Heterogrenzfläche ZnSe/CIS**

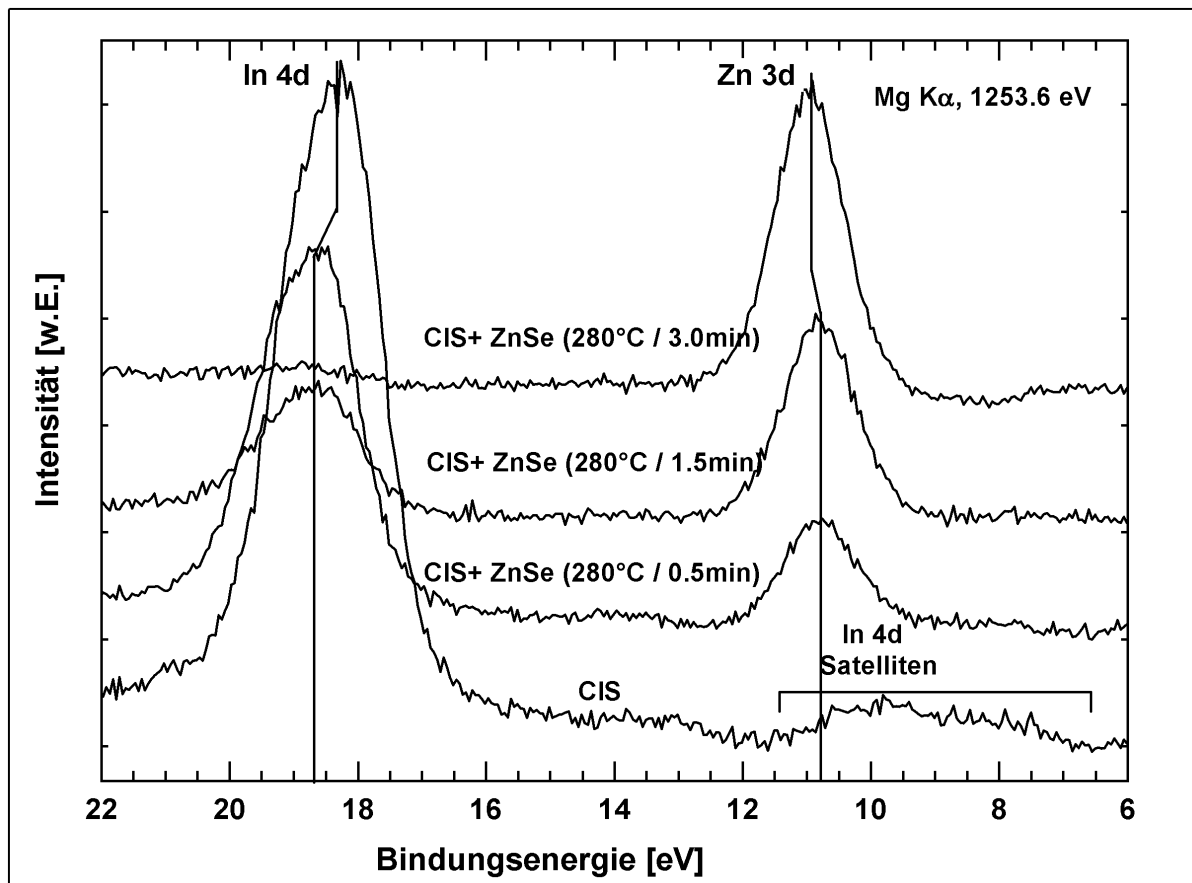
Der elektronische Bandverlauf an der Heterogrenzfläche zwischen dem ZnSe-Puffer und dem CIS-Absorber ist für das Verständnis und die Modellierung der Solarzelle von essenzieller Bedeutung. In der CIS-basierten Solarzelle mit p-leitender Absorber-Schicht wird der Photostrom durch die Elektronen (Minoritätsladungsträger) generiert, folglich ist der Verlauf des Leitungsbands an der Heterogrenzfläche von besonderer Bedeutung. Die Art und die Größe des Bandversatzes im Leitungsband hat verschiedene Auswirkungen auf die Solarzellenparameter. Ein negativer Bandversatz (Cliff) vermindert die Leerlaufspannung, während ein positiver Bandversatz (Spike) die Leerlaufspannung nicht beeinflusst und die Grenzfläche invertiert. Eine invertierte Grenzfläche verringert den Beitrag der Grenzflächenrekombination (s. Kap. 2.1.3.2 & [Klenk '01]). Die Bestimmung der Valenzbanddiskontinuität wird indirekt aus der Verschiebung der Rumpfniveaus der vorhandenen Elemente und der Position der Valenzbandmaxima nach Gleichung (2.22) vorgenommen (s. Kapitel 2.3.1.6). Die Position der Rumpfniveaus und der Verlauf des Valenzbandes können aus XPS- bzw. UPS-Messungen ermittelt werden (siehe Abschnitt 2.3.1.6). Die Näherung der Leitungsbanddiskontinuität ergibt sich dann aus den bekannten Bandlücken.

Die Bestimmung des Bandversatzes zwischen den beiden Materialien in Valenz- und Leitungsband erfordert eine saubere Präparation der Heterogrenzfläche. Um den Einfluss der Oberflächenrauigkeit zu minimieren, wurden epitaktische CIS-Schichten als Modellsystem genutzt. Die epitaktischen CIS-Schichten waren nicht kupferreich ( $\text{Cu}_{0.90}\text{In}_{1.10}\text{S}_{2.07}$ ) und bedurften somit keiner KCN-Vorbehandlung. Da die epitaktischen CIS-Schichten an Luft lagerten, wurde die Oberfläche zunächst durch Sputtern mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen gesäubert. Vor und nach dem Sputtern wurde die CIS-Probe mit XPS vermessen, um das Verschwinden der C- und O-Signale feststellen zu können. Die Valenzbandkante verändert sich nicht durch das Sputtern, wie UPS-Messungen zeigten, die vor und nach dem Sputtern aufgenommen wurden.

### 3.2.2.1 Evolution der Valenzbanddiskontinuität

Im Folgenden wird die Evolution der Valenzbanddiskontinuität durch Deposition einer ZnSe-Schicht untersucht. Auf die epitaktische CIS-Oberfläche wurden bei 280°C sequentiell geringe Mengen von ZnSe (0.5 min bzw. 1.5 min bei 280°C) aufgebracht, bis eine geschlossene ZnSe-Schicht (3 min bei 280°C) erzielt wurde. Der Transport dieser ZnSe-Schichten von der MOCVD-Anlage zur UPS- bzw. XPS-Apparatur erfolgte in N<sub>2</sub>-Inertgasatmosphäre, um Kontaminationen zu vermeiden. Die Proben wurden bei den XPS-Messungen mit der Mg-K<sub>α</sub>-Linie der Energie  $E(K_{\alpha}) = 1253.6 \text{ eV}$  und bei den UPS-Messungen mit der HeII-Linie der Energie  $E(\text{HeII}) = 40.8 \text{ eV}$  angeregt. Die Bestimmung der Valenzbandkante erfolgte zusätzlich an den gleichen Proben unmittelbar nach den XPS/UPS-Messungen im selben Ultrahochvakuum-System mittels monochromatischer Synchrotronstrahlung am BESSY II mit einer Anregungsenergie von  $E(\text{syn}) = 170 \text{ eV}$ . Alle Messungen wurden an der Fermikante einer Goldprobe geeicht. Außerdem wurde die Genauigkeit der Apparatur hinsichtlich der energetischen Position der Übergänge bestimmt. Die energetische Position der Gold-Übergänge konnte bei allen Anregungsquellen auf 0.1 eV genau bestimmt werden. Die Breite der Anregungslinien, die für die Mg K<sub>α</sub>-Linie 0.8 eV, für die HeII Linie 0.05 eV und für die 170 eV Synchrotronstrahlung 0.02 eV beträgt, beeinflusst das Auflösungsvermögen der Messung, d.h. wie dicht zwei Übergänge energetisch beieinander liegen dürfen, damit diese noch als unterschiedliche Übergänge detektieren werden können. Ein hohes Auflösungsvermögen ist besonders beim Vermessen der Valenzbandkanten wichtig.

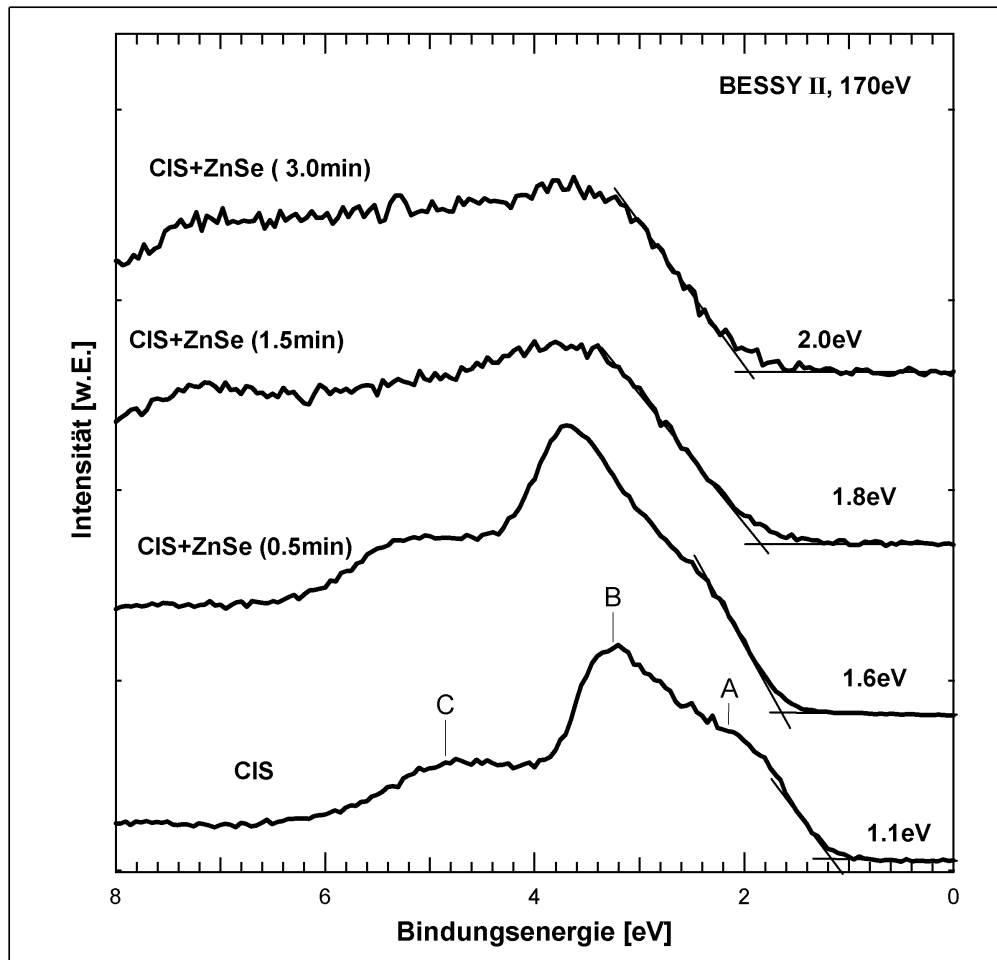




**Abbildung 3.9:** Mit XPS-Messungen ermittelte Entwicklung der Photoelektronensignale von CIS und der ZnSe-Deckschicht während der Bildung der CIS/ZnSe-Heterostruktur. Die Proben wurden mit der Mg-K $\alpha$ -Linie ( $E_{K\alpha} = 1253.6$  eV) angeregt. Die Bindungsenergie ist in Bezug auf das Fermi-Niveau angegeben. Die Spektren sind zur besseren Übersicht um einen konstanten Betrag in der Intensität gegeneinander verschoben.

In Abbildung 3.9 sind die Photoelektronensignale während der Entwicklung des CIS/ZnSe Heteroübergangs dargestellt. Das ZnSe wurde bei allen Proben bei 280°C abgeschieden. Die Spektren sind um einen konstanten Betrag auf der y-Achse gegeneinander verschoben, um die Veränderungen besser sichtbar zu machen. Das In4d-Signal ist im reinen CIS-Spektrum deutlich bei 18.4 eV zu erkennen. Satelliten des In4d-Signale treten zwischen 7 eV und 12 eV auf (siehe Abschnitt 2.3.1.6). Der Bandverlauf der sich entwickelnden Heterostruktur wird indirekt aus der Verschiebung der Position der In- und Zn-Rumpfniveaus, sowie der Lage der Valenzbandmaxima der CIS-Schicht und der ZnSe-Deckschicht abgeleitet. Die Position der Rumpfniveaus wird durch Anpassung mit einem Voigt-Profil bestimmt, das sich aus der Addition eines Lorenz- und eines Gauß-Profiles zusammensetzt. Das Lorenz-Profil beschreibt die energetische Verteilung des Übergangs, während das Gauß-Profil die energetische Breite der Strahlungsquelle beschreibt. Die mit XPS zugänglichen Signale der In4d- (18-19 eV) und Zn3d- (10-11 eV) Rumpfniveaus sind für diese Methode geeignet. Das In4d-Rumpfniveau des CIS-Absorbers mit einer geringen ZnSe-Menge (280°C/0.5 min) zeigt eine Verschiebung von  $0.3 \pm 0.1$  eV gegenüber dem reinen CIS-Absorber. Diese Verschiebung bleibt bei etwas längere ZnSe-Abscheidung (280°C/1.5 min) konstant. Chemische Reaktionen innerhalb der Elemente der ZnSe- und

CIS-Schichten würden eine veränderte chemische Umgebung hervorrufen. Dies würde zu Verschiebungen der Energie einzelner Rumpfniveaus führen. In diesen Fall ist es vermutlich eine Bandverbiegung der freien CIS-Oberfläche gegenüber der mit ZnSe bedeckten Oberfläche.



**Abbildung 3.10:** PE-Spektren der Valenzbandentwicklung während der Bildung des CIS/ZnSe-Heteroübergangs, gemessen am Synchrotron BESSY II mit einer Anregungsenergie von 170 eV. Die Bindungsenergie ist in Bezug auf das Fermi-Niveau angegeben. Die Spektren sind zur besseren Übersicht um einen konstanten Betrag in der Intensität gegeneinander verschoben. Die grauen Linien stellen die lineare Interpolation des Valenzbandes bzw. der Nulllinie dar.

In Abbildung 3.10 ist die Entwicklung des Valenzbandes mit zunehmender ZnSe-Schichtdicke anhand von Photoemissionsspektren gezeigt. Die Messungen wurden am Synchrotron bei einer Energie von 170 eV aufgenommen, um eine bessere Bestimmung des Valenzbandmaximums zu erzielen. Die Spektren sind um einen konstanten Betrag in der Intensität gegeneinander verschoben, um die Veränderungen zu verdeutlichen. Die Bindungsenergie ist in Bezug auf das Fermi-Niveau angegeben.

Im reinen CIS-Spektrum sind zwischen 0 eV bis etwa 6 eV die für CIS typische Struktur sichtbar [Braun '74; Calvet '02; Hunger '01; Neumann '84; Scheer '94a]. Die Maxima dieser Struktur sind mit den Buchstaben A bis C gekennzeichnet. Diese Bereiche lassen sich nach [Jaffe '83; Yamamoto '96] wie folgt zuordnen: A: antibindende Cu3d-S3p-Zustände mit einem höheren Cu3d-Anteil, B: antibindende Cu3d-Zustände, C: bindende Cu3d-S3p-Zustände mit

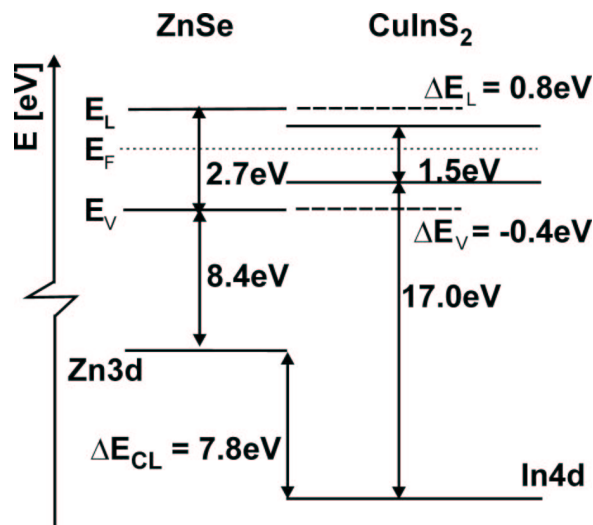
einem höheren S3p-Anteil. Durch das Aufbringen der ZnSe-Schicht verschwindet zunächst die niederenergetische CIS-Struktur. Das Zn3d-Signal nimmt mit zunehmender Depositionsdauer zu, während das In4d-Signal bei einer Depositionsdauer von drei Minuten nicht mehr detektiert wird, d.h. dass die ZnSe-Schicht die CIS-Schicht durchgehend bedeckt. Die Bestimmung des Valenzbandmaximums erfolgt durch lineare Interpolation des Abfalls des Valenzbandes zu Null, d.h. das Spektrum wird im Bereich konstanter Steigung bei niedrigen Energien mit einer Geraden angepasst. Eine Beschreibung für diese Vorgehensweise findet sich in [Gleim '03]. In der Abbildung ist die lineare Interpolation durch die grauen Linien gekennzeichnet. Die Nulllinie lässt sich aus dem konstanten Verlauf des Spektrums unterhalb des Fermi-Niveaus bestimmen (ebenfalls durch eine dünne Gerade gegeben). Der Schnittpunkt der jeweiligen Linien gibt das Valenzbandmaximum an. Für CIS liegt das Valenzbandmaximum  $1.1 \pm 0.1$  eV unterhalb des Fermi-Niveaus. Nach 30 s Deposition von ZnSe verschiebt sich das Valenzbandmaximum, das nun Anteile von CIS und ZnSe aufweist, um 0.5 eV auf  $1.6 \pm 0.1$  eV. Nach 3 min ZnSe-Abscheidung liegt die Position des Valenzbandmaximums bei  $2.0 \pm 0.1$  eV. Die Werte sind in Tabelle 3.6 zusammengestellt. UPS-Messungen, die an denselben Proben vorgenommen wurden, entsprechen im Rahmen der Messgenauigkeit den vorgestellten Synchrotron-Messungen (siehe Tabelle 3.6). Das verbesserte Auflösungsvermögen erlaubt sowohl ein geringeres Untergrundrauschen, als auch schärfere Valenzbandkanten als bei den UPS-Messungen, was die lineare Interpolation der Valenzbandkante zuverlässiger macht. Die Energien für die Rumpfniveaus und das Valenzbandmaximum in Abhängigkeit von der ZnSe-Schichtdicke sind ebenfalls in Tabelle 3.6 angegeben.

**Tabelle 3.6:** Aus den XPS- (Mg-K $\alpha$ -Linie), UPS-Messungen (HeII-Linie), und den PES-Messungen (von den gleichen Schichten) am Synchrotron bestimmte Rumpfniveauenergie von In4d und Zn3d, sowie die Lage des VBM vor und während der Deposition des ZnSe.

<b>MgK<math>\alpha</math>- / HeII-Linie</b>	<b>E<sub>b</sub> [eV] In 4d</b>	<b>E<sub>b</sub> [eV] Zn 3d</b>	<b>E<sub>VBM</sub> [eV]</b>
CIS-Schicht	$18.4 \pm 0.1$		$1.1 \pm 0.1$
CIS+ZnSe280°C/0.5min	$18.7 \pm 0.1$	$10.8 \pm 0.1$	$1.6 \pm 0.1$
CIS+ZnSe280°C/1.5min	$18.7 \pm 0.1$	$10.8 \pm 0.1$	$1.7 \pm 0.1$
CIS+ZnSe280°C/3.0min		$11.0 \pm 0.1$	$1.9 \pm 0.1$
<b>Synchrotron</b>			
CIS-Schicht	$18.5 \pm 0.1$		$1.1 \pm 0.1$
CIS+ZnSe280°C/0.5min	$18.9 \pm 0.1$	$11.1 \pm 0.1$	$1.6 \pm 0.1$
CIS+ZnSe280°C/1.5min	$19.2 \pm 0.1$	$11.1 \pm 0.1$	$1.8 \pm 0.1$
CIS+ZnSe280°C/3.0min		$11.0 \pm 0.1$	$2.0 \pm 0.1$

Aus der Verschiebung von Rumpfniveaus der vorhandenen Elemente und der Position der Valenzbandmaxima und nach Gleichung (2.22) ist eine Valenzbanddiskontinuität zwischen ZnSe und CIS von  $\Delta E_V = -0.3 \pm 0.2$  eV aus den XPS/UPS-Messungen und  $\Delta E_V = -0.4 \pm 0.2$  eV aus den Messungen am Synchrotron ermittelt worden. Aus den Bandlückenenergien von ZnSe und CIS ergibt sich eine Leitungsbanddiskontinuität von  $\Delta E_L = 0.9 \pm 0.2$  eV bzw.  $\Delta E_L = 0.8 \pm 0.2$  eV. Die Lage der energetischen Bänder direkt an der ZnSe/CIS-

Heterogrenzfläche ist in Abbildung 3.11 skizziert. Diese Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den Ergebnisse aus der XPS-Messungen mit der Mg K $\alpha$ -Linie und den UPS-Messungen mit der HeII-Linie überein.



**Abbildung 3.11:** Skizze des aus den UPS Messungen abgeleiteten Bandverlaufs direkt an der Heterogrenzfläche zwischen ZnSe und CIS. Es sind die Energien des In4d- und Zn3d-Rumpfniveaus in Bezug zum jeweiligen Valenzbandmaximum sowie die Valenz- und Leitungsbanddiskontinuitäten angegeben.

CIS ist ein p-Halbleiter, bei dem erwartet wird, dass die Differenz zwischen dem Fermi-Niveau und dem Valenzbandmaximum kleiner als die halbe Bandlücke ist, also weniger als 0.7 eV beträgt. Die UPS-Messungen ergeben hingegen eine Differenz von  $1.1 \pm 0.2$  eV. Daraus folgt, dass die Oberfläche der CIS-Schicht invertiert, d.h. n-leitend, sein muss. Die Invertierung der Oberfläche könnte durch die leicht In-reiche Präparation der CIS-Probe ( $\text{Cu}_{0.90} \text{In}_{1.10} \text{S}_{2.07}$ ) bedingt sein. Messungen an mit KCN geätzten CIS-Absorbern führten zu ähnlichen Ergebnissen (hier nicht aufgeführt). Nach Scheer [Scheer '94b] ist die Oberfläche der mit KCN geätzten CIS-Absorber In-reich, was die n-leitende Oberfläche erklären würde. Die hier vorgestellten Ergebnisse sind die ersten Messungen zur Bandanpassung am Heteroübergang ZnSe/CIS und lassen sich wie folgt zusammenfassen: im Leitungsband kommt es zur Ausbildung eines „Spikes“, d. h. eines positiven Bandversatzes, zwischen dem CIS-Absorber und dem ZnSe-Puffer. Für die Solarzelle bedeutet dies, dass die Leerlaufspannung und bei moderater Größe ( $\Delta E_c < 0.4$  eV) auch der Kurzschlussstrom unbeeinflusst bleiben. Große Energien ( $\Delta E_c > 0.4$  eV) führen zu höheren Serienwiderständen in der Solarzelle und vermindern dadurch den Füllfaktor. Der hier gefundene „Spike“ hat eine Größe von 0.6 eV, der einen höheren Serienwiderstand verursachen sollte. Der Serienwiderstand der Solarzellen wird in Kapitel 3.2.5.2 untersucht. Der Bandverlauf der CIS-Solarzellen mit CdS-Puffer weist ein „Cliff“ am Heterokontakt auf [Hashimoto '95; Reiß '02], welches die Leerlaufspannung reduziert und zu einer vermehrten Grenzflächenrekombination führt. Deshalb sollte der ZnSe-Puffer zu einer Verbesserung der Solarzellenparameter führen.

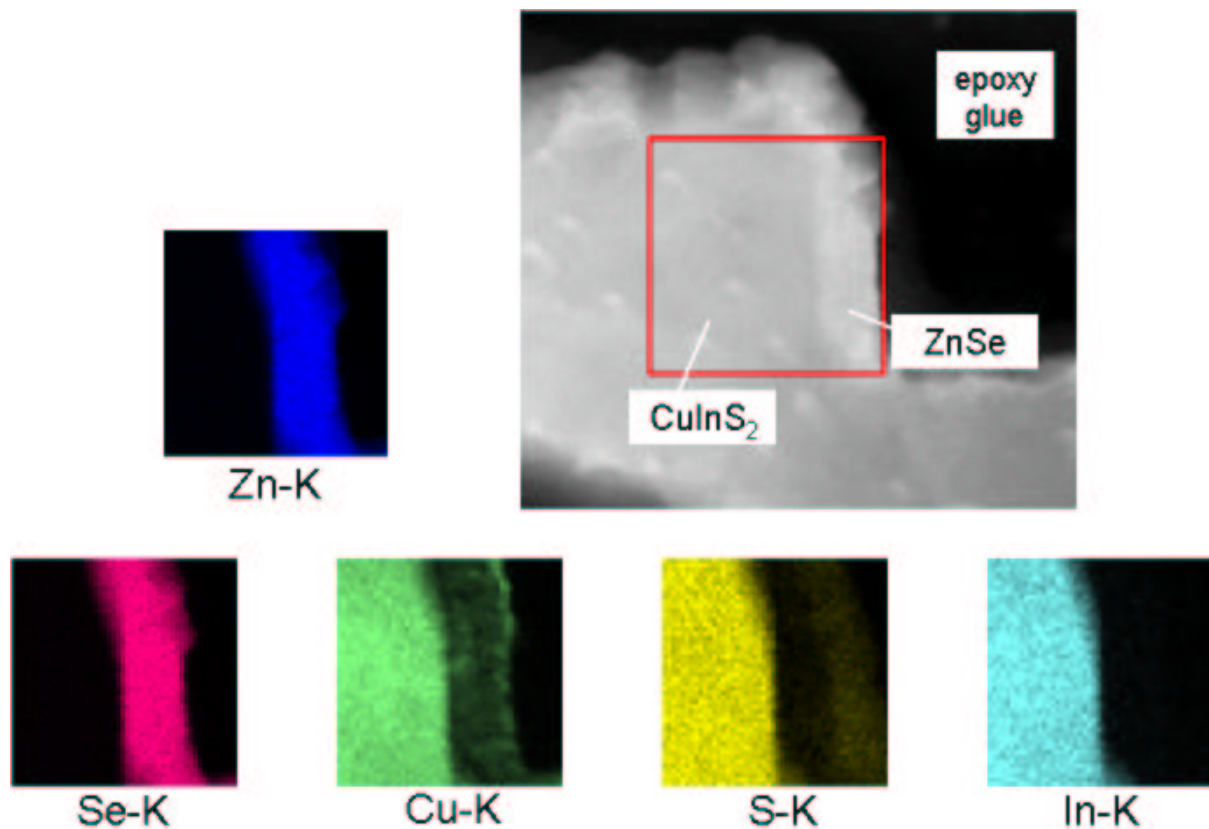
Die XPS-Messungen haben gezeigt, dass der CIS-Absorber nach der ZnSe-Abscheidung bei 250°C über 6 min nur sehr dünn, wenn nicht sogar unvollständig mit ZnSe bedeckt ist. Bei unvollständiger Bedeckung bilden sich in der Solarzelle zwei verschiedene Heteroübergänge zum CIS-Absorber, der hier untersuchte ZnSe/CIS-Übergang sowie ein ZnO/CIS-Übergang. Der Einfluss dieser Anordnung wird im Kapitel 3.2.6 mittels IVT-Messungen analysiert.

### **3.2.3 Interdiffusion am Heterokontakt**

#### **Am polykristallinen System (Glas/Mo/CIS/ZnSe)**

Die Präparation des optimierten ZnSe-Puffers erfolgte bei 250°C. Diese Temperatur ist ausreichend, um Veränderungen im CIS-Absorber zu bewirken, wie z.B. Diffusion von Elementen aus dem Absorber in den Puffer. Diese Interdiffusion wurde mittels energiedispersiver Röntgenspektrometrie (EDX) am Querschnitt von ZnSe/CIS-Schichten, die für Transmissionselektronenmikroskopie-(TEM)-Untersuchungen präpariert wurden, und elastischer Rückstreudetektionsanalyse (ERDA) untersucht. Für diese Untersuchungen wurden dicke ZnSe-Schichten hergestellt, die sowohl nach der Präparation als auch nach verschiedenen langen Ausheizschritten vermessen wurden. Ergänzend wurden XRD-Messungen durchgeführt, um die Veränderung der kristallinen Struktur und die Bildung neuer Phasen zu beobachten.

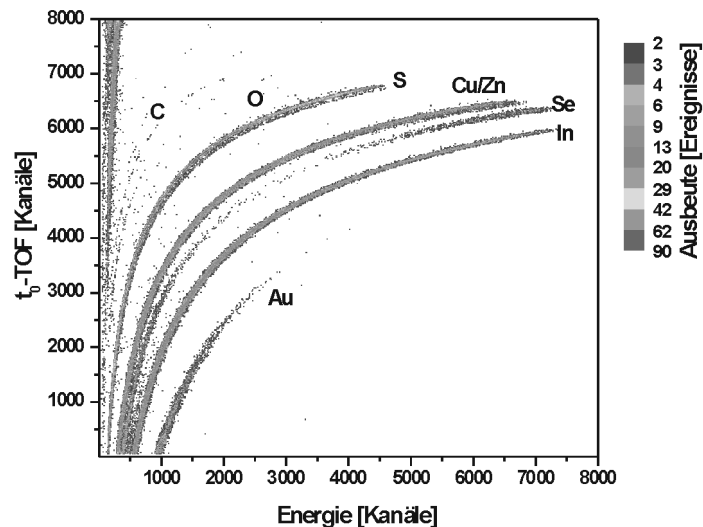
Eine Analyse der Interdiffusion ermöglicht die EDX-Messungen an TEM-Querschnittsproben der ZnSe/CIS-Grenzschicht (250°C/60min). TEM-Untersuchungen wurden an der ETH Zürich, Schweiz, durchgeführt. Dazu wurde eine Probe mit ZnSe/CIS-Grenzschicht in Epoxidharz eingebettet, dünn geschliffen, gedimpelt und in einer Ionenätzapparatur gedünnt. Die EDX-Elementverteilungsbilder wurden im Scanning-Modus eines FEI TECNAI F30 Mikroskops bei 300 keV mit einer Ortsauflösung von ca. 5 nm aufgenommen. In Abbildung 3.12 ist oben rechts die Aufnahme der polykristallinen CIS-Schicht mit ZnSe-Schicht, die bei 250°C/60 min aufgebracht wurde, dargestellt. Das rote Quadrat markiert die Fläche auf der Probe, von der die EDX-Elementverteilungsbilder aufgenommen wurden.



**Abbildung 3.12:** EDX-Elementverteilungsbilder der K-Schalen-Signale einer für TEM-Querschnittsaufnahmen präparierten  $\text{ZnSe/CIS}$ -Grenzschicht. Oben rechts ist die HAADF (high angle annular dark field)-Aufnahme des Querschnitts abgebildet. Das rote Quadrat markiert den  $300\text{nm} \times 300\text{nm}$  großen Bereich, auf dem die EDX-Elementverteilungsbilder erfasst wurden.

Eine Diffusion von Zn oder Se in den Absorber wird nicht beobachtet. Auffällig ist die Diffusion von Cu in die  $\text{ZnSe}$ -Schicht. Das S-K-Verteilungsbild zeigt eine gewisse Schwefelkonzentration an der  $\text{ZnSe}$ -Oberfläche. Dieses Schwefelvorkommen kann durch die TEM-Probenpräparation hervorgerufen worden sein, bei der im letzten Präparationsschritt die Probe durch Ionenätzen auf wenige Nanometer Dicke gedünnt wird. Dabei könnten sich Schwefelatome aus dem Absorber gelöst und sich im Epoxidharz niedergeschlagen haben. Es ist keine In-Diffusion zu beobachten.

ERDA-Messungen haben eine Nachweisgrenze von bis zu  $0.001\text{at}\%$ . Problematisch sind nur Elemente, die ähnliche Massenzahlen aufweisen und sich somit im Scatterplot, nur schwer trennen lassen (siehe Kapitel 2.3.1.1).



**Abbildung 3.13:** ERDA Scatterplot eines ZnSe/CIS/Mo/Glas-Schichtsystems. Als Projektile wurden Gold-Ionen der Energie 350MeV verwendet.

In Abbildung 3.13 ist ein ERDA-Scatterplot eines ZnSe/CIS/Mo/Glas-Schichtsystems zu sehen. Die ZnSe-Schicht wurde, wie bei der TEM-Probe, bei 250°C über 60 min abgeschieden. Die einzelnen Elemente treten als wurzelförmige Äste im Energie-Flugzeit-Diagramm auf. Der Au-Ast stammt von den Projektil-Gold-Ionen. Die Kohlenstoff- (C) und Sauerstoff- (O) Äste sind durch Verunreinigungen bedingt, die während der Prozessierung bzw. Lagerung an Luft entstanden sind. Die weiteren Äste stammen vom ZnSe/CIS/Mo/Glas-Schichtsystem.

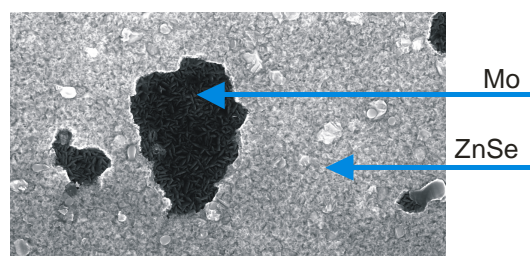
Die Rauigkeit der CIS-Absorber betrug 0.5-1µm und die ZnSe-Schichtdicke 140nm (siehe Abschnitt 3.1.2). Quantitative Tiefenprofile können nur gemessen werden, wenn die Schichten hinreichend glatt sind (Rauigkeit  $\leq$  gewünschte Tiefenauflösung/Größe der aufzulösenden Struktur), da sonst die Strecken, welche die Ionen in der Probe zurücklegen, individuell unterschiedlich sind. Über das Energie-Flugzeit-Diagramm können dennoch qualitative Aussagen über die Position der Elemente getroffen werden: Der Se-Ast besteht aus zwei Teilstücken, einem oberflächennahen bei hohen Energien und kurzen Flugzeiten sowie einem bei niedriger Energie und langen Flugzeiten, die von Selen an der Rückseite des Absorbers herrührt.

Es stellt sich nun die Frage, woher das Se an der Rückseite des Absorbers stammt. Eine Selen-Diffusion durch das Absorbermaterial ist unwahrscheinlich, da dann Se auch in der Absorberschicht zu finden sein müsste. Es wird jedoch weder in den EDX-Messungen noch in den ERDA-Messungen Se in der Absorberschicht detektiert. Eine plausible Erklärung ist eine Diffusion entlang von Korngrenzen oder vom Rand des Absorbers, da Hohlräume zwischen dem Molybdän und der Absorberschicht existieren (siehe Kapitel 3.2.5.2).

Das eingangs erwähnte Problem der Trennung von Elementen mit ähnlichen Atommassen tritt bei Zn und Cu auf. Die Massenäste der Zn-Isotope  $\text{Zn}^{64}$ ,  $\text{Zn}^{66}$  und  $\text{Zn}^{68}$  überlappen sich mit den Massenästen der Cu-Isotope  $\text{Cu}^{63}$  und  $\text{Cu}^{65}$ . Da der Absorber auch aus Cu besteht, kann keine Aussage über den Verlauf des Zn-Profiles gemacht werden.

Die Rückseite kann auch direkt untersucht werden:

Die CIS-Absorberschicht mit ZnSe-Puffer kann mittels eines Klebstreifens vom Molybdän/Glas-Substrat entfernt werden. Dies ermöglicht die Untersuchung der Rückseite des Absorbers sowie des Mo-Rückkontakts. In Abbildung 3.14 ist eine REM-Aufnahme der Oberfläche einer Probe dargestellt, von welcher die ZnSe/CIS-Schicht entfernt wurde. Es sind zwei verschiedene Schichten zu erkennen, eine mit hellem und eine mit dunklem Kontrast. Die dunklen Bereiche zeigen Grätenstruktur, die für das Molybdän typisch ist. EDX-Messungen am hellen Bereich ergaben, dass es sich um ZnSe handelt. Bei der Deposition von ZnSe mittels MOCVD gelangt also tatsächlich Zn und Se auch an die Absorber/Rückkontakt-Grenzfläche.

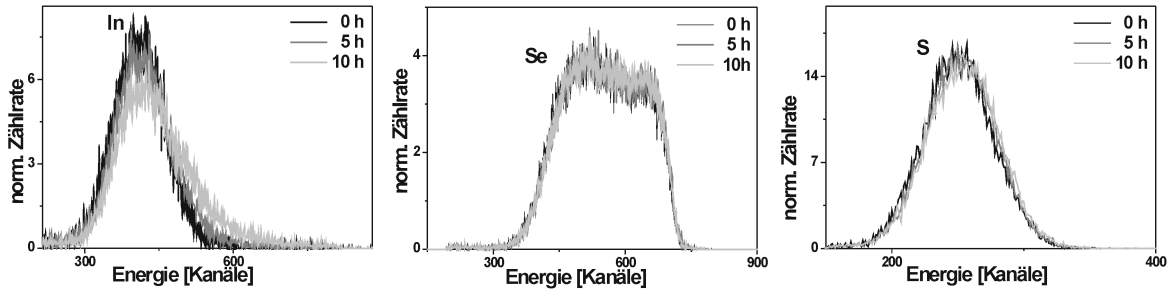


**Abbildung 3.14:** REM-Aufnahme einer Oberfläche, von der mittels eines Klebestreifens die ZnSe/CIS-Schicht entfernt wurde. Die dunklen Bereiche sind Molybdän, während die hellen Bereiche von ZnSe bedeckt sind. Die Zusammensetzung wurde durch EDX nachgewiesen.

### Am epitaktischen System (Glas/Mo/CIS/ZnSe)

Die Interdiffusion an der Grenzfläche zwischen ZnSe und CIS kann an den polykristallinen Proben aufgrund der Rauigkeit der Schichten nicht vermessen werden. Stattdessen wurde ein Modellsystem mit einer glatteren epitaktischen CIS/Si(111)-Schicht (Rauigkeit  $\leq 250$  nm aus REM-Messungen) präpariert, auf die eine  $1\mu\text{m}$  dicke ZnSe-Schicht ( $280^\circ\text{C}/60$  min) aufgebracht wurde. Um die Interdiffusion zu verstärken, wurden die Proben für 0h, 5h und 10 h bei  $400^\circ\text{C}$  ausgeheizt. In der Abbildung 3.15 sind die ERDA Profile der Elemente In (a), Se (b) und S (c) nach der Deposition der ZnSe-Schicht aufgetragen (schwarze Linien). Die Messungen wurden nach einer thermischen Behandlung bei  $400^\circ\text{C}$  unter  $\text{H}_2$ -Atmosphäre von einer Dauer von 5 h (graue Linien) und 10 h (hellgraue Linie) wiederholt. Die Profile sind normiert, d.h. dass die Ereignisse eines Elements pro Energiekanal durch die Gesamtanzahl der Ereignisse dieses Elements geteilt wurden, um einen Vergleich trotz der nicht exakt gleichen Messzeit zu ermöglichen. Des Weiteren wurden jeweils acht Energiekanäle zusammengefasst, um eine höhere statistische Genauigkeit zu erhalten [Strub '03]. Beim Selen wurde nur der vordere Teil des Massenastes untersucht, da die Interdiffusionen an der Heterogrenzfläche zwischen ZnSe und CIS von Interesse war.





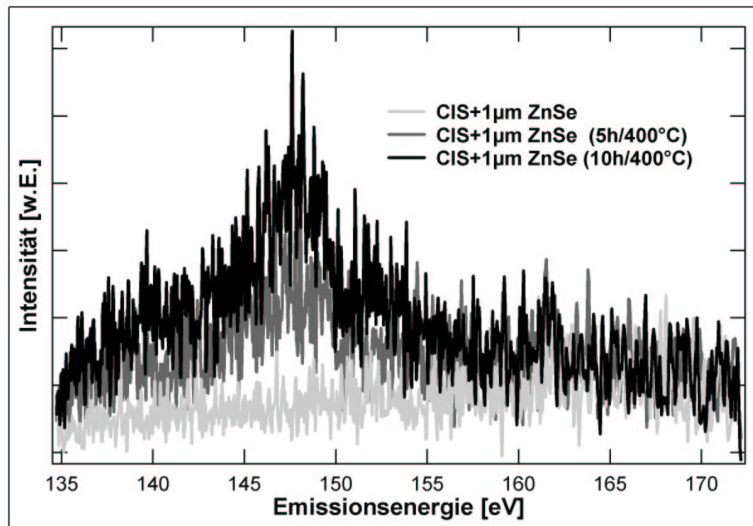
**Abbildung 3.15:** ERDA Profile der Elemente a) In, b) Se und c) S nach der Deposition der ZnSe-Schicht (250°C/60 min, schwarze Linie), nach 5 h ausheizen (graue Linie) und nach 10 h ausheizen (hell graue Linie).

Da Cu und Zn in ERDA-Messungen schwer zu trennen sind, können keine Aussagen über die Diffusion dieser Elemente getroffen werden. Nach dem Ausheizen nimmt beim Indium die Zählrate des Maximums ab und es bildet sich eine Flanke bei höheren Energien. Höhere Energien bedeuten, dass die Elemente kleinere Wege in der Schicht zurücklegen mussten, also weniger abgebremst wurden. Anderes gesagt, die Elemente kommen aus Bereichen, die näher an der Oberfläche sind. Indium diffundiert aus dem CIS-Absorber in die ZnSe-Schicht. Die In-Diffusion ist auch von CIGSe-Absorbern in ZnSe-Schichten nachgewiesen worden [Lindner '03]. Das Selen diffundiert im oberflächennahen Bereich nicht, wie man anhand der unveränderten Se-Profile in Abbildung 3.15 b erkennt. Eine Diffusion des Schwefels (Abbildung 3.15 c) kann nicht ausgeschlossen werden. Nach dem Ausheizen kommt es zu einer geringen Verschiebung des Profils zu höheren Energien. Die S-Diffusion ist nicht so deutlich zu beobachten wie die In-Diffusion.

Die Messungen wurden an monokristallinem CIS mit einer 1 µm dicken ZnSe-Schicht (340°C/1h ohne PAG) wiederholt. Der CIS-Einkristall wurde vor der ZnSe-Deposition geschliffen, um eine glatte Oberfläche zu erhalten. AFM Messungen ergaben, dass auch der geschliffene Einkristall nicht glatter war als die epitaktischen CIS-Schichten. Die ERDA Messungen an diesem Schichtsystem lieferten, nach dem Ausheizen bei 400°C über 5 h bzw. 10 h, die gleichen Elementprofile wie die ZnSe-Schichten auf epitaktischem CIS.

In früheren Arbeiten mit Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub>-Absorbern wurde die Diffusion von Indium nachgewiesen [Lindner '03]. Deshalb liefern die bisher gezeigten Ergebnisse noch keine Erklärung für die größere Empfindlichkeit der CIS-Absorber bei thermischer Belastung (siehe Abschnitt 3.2.4) gegenüber den CIGSSe-Absorbern [Siebentritt '02].

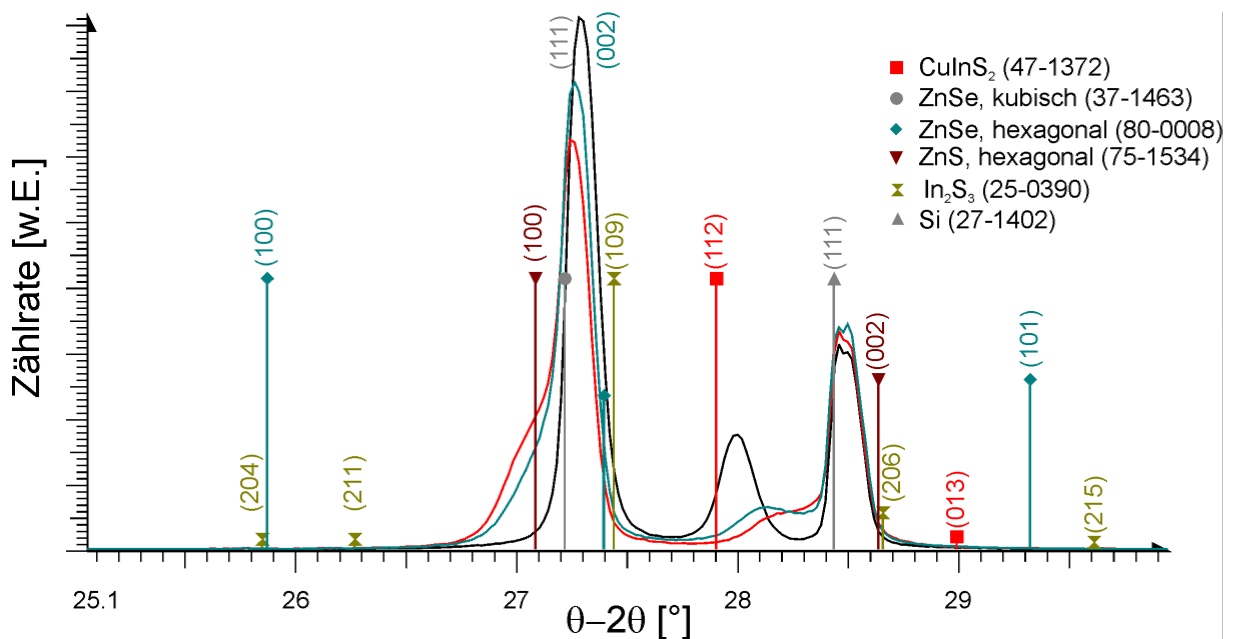
Um eine höhere Nachweisempfindlichkeit zu erreichen, wurden XES-Messungen am Synchrotron vorgenommen, die eine Nachweisgrenze von einigen Monolagen und eine Eindringtiefe von 150 nm haben. Die XES-Oberflächenuntersuchungen an den vorher untersuchten ZnSe/CIS-Proben, die in Abbildung 3.16 dargestellt sind, zeigen nach längerem Ausheizen (>5 h bei 400°C) Schwefel in der ZnSe-Schicht. Bei einer ZnSe-Schichtdicke von 1 µm deutet dies auf eine starke Schwefeldiffusion hin.



**Abbildung 3.16:** Schwefelemissionssignal eines PE-Spektrums von einer unbehandelten Probe (hellgrau) und nach zwei unterschiedlichen Ausheizschritten (dunkelgrau 5 h, schwarz 10 h).

Die Schwefel-Diffusion, die in den EDX-Elementverteilungskarten beobachtet wurde, ist demnach nicht nur durch die TEM-Präparation bedingt.

Die Auswirkungen der Interdiffusion und thermischen Behandlung auf die kristallinen Eigenschaften der untersuchten Schichten wurden mit XRD untersucht.



**Abbildung 3.17:** Röntgendiffraktogramme eines CIS/ZnSe-Schichtsystems nach Präparation (schwarz), nach 5 h (blau) und nach 10 h ausheizen (rot) bei 400°C. Die Intensitäten sind linear dargestellt. Die ZnSe-Schicht wurde auf eine epitaktische CIS-Schicht abgeschieden, die auf einem Si[111]-Wafer präpariert wurde.

Dabei zeigt sich, dass zum einen die kristalline Qualität der CIS-Absorberschicht stark degradiert, wie man in Abbildung 3.17 am  $\text{CuInS}_2$  (112)-Reflex erkennt. Die Intensität des (112)-Reflexes nimmt mit zunehmender Ausheizzeit ab und verschiebt sich zu höheren Winkeln, was durch das Auftreten neuer Kristallphasen begründet werden kann. Am ZnSe

(111)-Reflex mit zunehmender Ausheizzeit ist die Ausbildung einer Schulter zu beobachten. Die Schulter kann durch die Bildung von ZnS an der Grenzfläche erklärt werden.

### **Kurzfassung von Abschnitt 3.2**

- CIS-Absorber mit optimierten ZnSe-Puffer sind unvollständig oder sehr dünn ( $<2$  nm) mit ZnSe bedeckt.
- Durch die PES-Messung ist erstmalig die Bestimmung der Valenzband- und Leitungsbanddiskontinuität am ZnSe/CIS-Heterokontakt gelungen. Die Valenzbanddiskontinuität betrug  $\Delta E_V = -0.4 \pm 0.2$  eV und die berechnete Leitungsbanddiskontinuität betrug  $\Delta E_L = 0.8 \pm 0.2$  eV. Demzufolge bildet sich ein „Spike“ im Verlauf des Leitungsbands.

Es lassen sich folgende Aussagen über die Interdiffusion an der Grenzfläche ZnSe/CIS treffen:

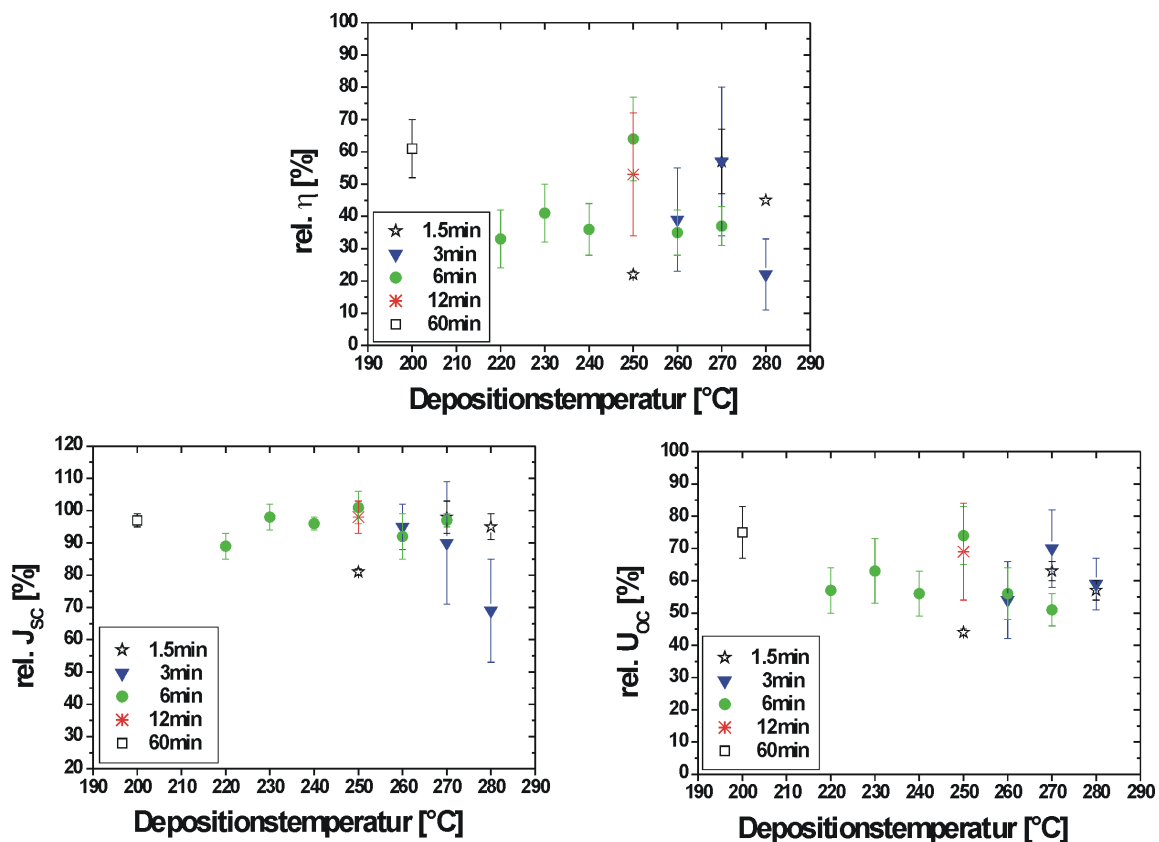
- Die starke thermische Belastung während der ZnSe-Deposition führt zur Degradation des CIS-Absorbers. Es kommt zur Diffusion von Kupfer und Indium in die ZnSe-Pufferschicht. Dabei ist die Cu-Diffusion sehr viel stärker als die In-Diffusion, wie die EDX Messungen am Schichtquerschnitt zeigten. Schwefel wird an ausgeheizten  $1\text{ }\mu\text{m}$  dicken ZnSe-Schichten in bis zu  $150\text{ nm}$  Tiefe mittels XES am Synchrotron detektiert.
- Es bildet sich ZnSe am Molybdän-Rückkontakt.
- Die Interdiffusion beeinflusst die Wirkungsweise der CIS-Solarzellen mit ZnSe-Puffer, wie in Kapitel 3.2.5 gezeigt wird.

## CuInS<sub>2</sub>-Solarzellen mit ZnSe-Puffer

Ausgehend von den in Abschnitt 3.1 beschriebenen Prozessparametern erfolgte eine Optimierung des ZnSe-Wachstums hinsichtlich der Funktionalität der Solarzellen, repräsentiert durch den Wirkungsgrad  $\eta$ . Dazu wird im Folgenden der Einfluss der Wachstumstemperatur und -zeit der MOCVD ZnSe-Puffer auf die Solarzellenparametern vorgestellt.

### 3.2.4 Einfluss der Depositionstemperatur und –dauer

Um den Einfluss der Depositionstemperatur und –zeit der Pufferschicht auf die photovoltaischen Parameter des fertigen Bauteils (Wirkungsgrad  $\eta$ , Kurzschlussstrom  $J_{sc}$ , Leerlaufspannung  $U_{oc}$ , Füllfaktor FF) zu ermitteln, wurden Strom-Spannungs-Kennlinien der Solarzellen aufgenommen. Abbildung 3.18 zeigt den Einfluss der Depositionstemperatur der Pufferschicht zwischen 200°C und 280°C bei Depositionszeiten zwischen 1.5 min und 60 min auf die photovoltaischen Parameter der entsprechenden Solarzellen. Hier sind die Mittelwerte mit ihren Standardabweichungen von 544 Solarzellen dargestellt (siehe Tabelle 3.7).



**Abbildung 3.18:** Mittelwerte und Standardabweichungen der photovoltaischen Parameter  $\eta$ ,  $J_{sc}$  und  $U_{oc}$  in der Abhängigkeit von Depositionstemperatur und -zeit von CIS-Solarzellen mit MOCVD-ZnSe-Puffer relativ zu CIS-Solarzellen mit CdS-Puffer, die aus den jeweils gleichen Absorberserien stammen.

**Tabelle 3.7:** Anzahl der Solarzellen, die bei der Berechnung der relativen Solarzellenparameter in Abbildung 3.18 verwendet wurden.

Temp. Zeit	200°C	220°C	230°C	240°C	250°C	260°C	270°C	280°C
1.5 min	-	-	-	-	24	-	48	32
3 min	-	-	-	-	-	56	32	32
6 min	-	24	40	24	80	48	24	-
12 min	-	-	-	-	40	-	-	-
60 min	40	-	-	-	-	-	-	-

Die CIS-Absorberschichten stammen aus verschiedenen Herstellungsserien, was sich in unterschiedlichen Absorberqualitäten äußern kann, da dieser Prozess teilweise gewissen Instabilitäten unterworfen ist. Für jede dieser Serien wurde eine CIS-Referenzsolarzelle mit CdS-Puffer prozessiert. Der Wirkungsgrad der Referenzsolarzellen lag zwischen 7.2% und 9%. Damit ein Vergleich aller Solarzellen möglich ist, sind die photovoltaischen Parameter relativ zu den jeweiligen Parametern der entsprechenden CIS-Referenzsolarzelle angegeben.

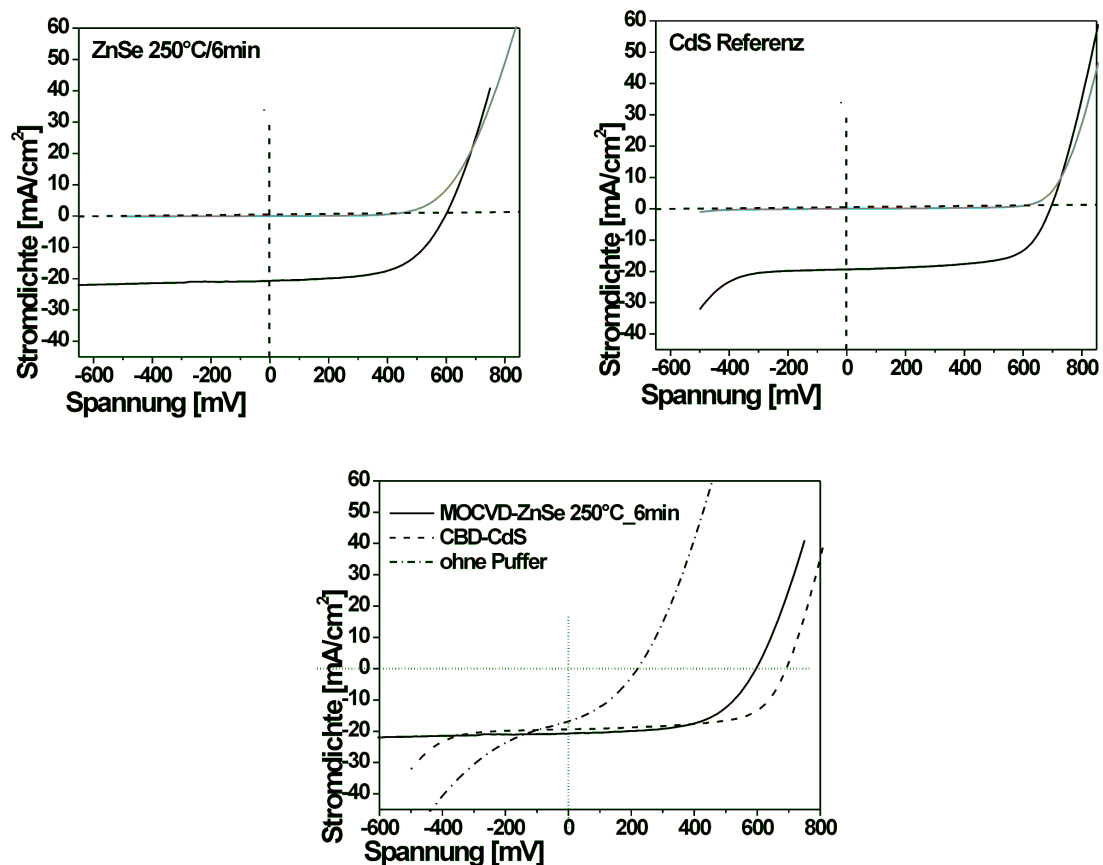
Die besten Wirkungsgrade mit im Mittel 64% relativ zur Referenz erreichenden Solarzellen, deren ZnSe-Puffer bei 250°C und 6 min abgeschieden wurden. Ähnlich gute Werte werden bei 200 °C/60 min (61%) und 270°C/3 min bzw. 1.5 min (57%) ermittelt. Der Unterschied im Wirkungsgrad ist dabei im Wesentlichen auf eine deutlich niedrigere Leerlaufspannung der Solarzellen mit ZnSe-Puffer zurückzuführen (bis zu 75% des Referenzwertes). Der Kurzschlussstrom dagegen ist nahezu unabhängig von der Depositionstemperatur und beträgt 95–100% des Referenzwertes. Eine erhöhte Stromsammlung, die aufgrund der größeren Bandlücke des ZnSe zu erwarten wäre, tritt lediglich bei vereinzelten Solarzellen auf. Eine detaillierte Analyse der Stromsammlung mittels Quantenausbeutemessungen erfolgt in Abschnitt 3.2.5.1.

Bei einer Depositionstemperatur unterhalb von 250°C und kurzen Depositionszeiten ( $\leq 6$  min) ist die ZnSe-Menge nicht ausreichend, um eine „funktionierende“ Pufferschicht herzustellen. Für solche Proben sind die relativen Wirkungsgrade kleiner als 40%. Bei Depositionstemperaturen über 250°C ist die thermische Belastung des CIS-Absorbers jedoch so groß, dass es zu einer Verschlechterung der kristallinen Qualität und verstärkter Interdiffusion kommt (siehe Kapitel 3.2.3). Die Solarzellen degradieren dementsprechend, wobei insbesondere die Leerlaufspannung abnimmt. Kürzere Prozesszeiten (3 min/1.5 min) vermindern zwar die thermische Belastung bei Temperaturen  $>250^\circ\text{C}$ , führen jedoch dazu, dass die CIS-Solarzellen ein nahezu ohmsches Verhalten zeigen. CIGSSe-Solarzellen mit ZnSe-Puffer bei 280 °C/3 min erreichen vergleichbare Wirkungsgrade wie die CdS-Referenzen [Siebentritt '02]. Das bedeutet, dass solche CIGSSe-Absorber im Vergleich zu den CIS-Absorbern weniger sensitiv gegenüber thermischen Belastungen bei der MOCVD-ZnSe Abscheidung sind (Kapitel 3.2.3).

Da in Einzelfällen bei 250°C/6 min relative Wirkungsgrade von 80% erzielt wurden, werden für die weiteren Untersuchungen Solarzellen verwendet, die mit diesen Parameter prozessiert wurden. Eine Depositionsdauer von 60 min ist für eine industrielle Anwendung nicht relevant und ist deswegen nicht weiter untersucht worden.

### 3.2.5 CIS-Solarzellen mit optimiertem ZnSe-Puffer

In Abbildung 3.19 sind die Strom-Spannungs-Kennlinien unter AM 1.5 Beleuchtung von CIS-Solarzellen der gleichen Absorberserie mit CdS-Puffer, ohne Puffer und mit optimiertem ZnSe-Puffer (250°C, 6 min) dargestellt. Die photovoltaischen Parameter dieser Solarzellen sind in Tabelle 3.8 zusammengefasst.



**Abbildung 3.19:** Oben links: Hell- und Dunkelkennlinie der CIS-Solarzelle mit ZnSe-Puffer; oben rechts: Hell- und Dunkelkennlinie der CIS-Solarzelle mit CdS-Puffer. Unten: IU-Kennlinien unter AM 1.5 Beleuchtung von CIS-Solarzellen mit ZnSe-Puffer (250°C und 6 min), mit CdS-Puffer und ohne Puffer aus der gleichen Absorberserie.

**Tabelle 3.8:** Photovoltaische Parameter der Solarzellen aus Abbildung 3.19.

	$\eta$ [%]	$I_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$V_{oc}$ [mV]	FF [%]
Ohne Puffer	1.3	16.8	220	35.9
ZnSe 250°C / 6min	7.1	21.0	594	57.5
CdS Referenz	8.7	19.1	686	66.5

Die Strom-Spannungs-Kennlinie der CIS-Solarzelle ohne Pufferschicht zeigt ein nahezu ohmsches Verhalten. Ihr Wirkungsgrad von 1.3% ist sehr niedrig und insbesondere die Leerlaufspannung und der Füllfaktor weichen stark von den theoretisch möglichen Werten für Solarzellen dieser Bandlücke ( $E_{gap} = 1.5$  eV) ab.

Die CIS-Solarzelle mit CdS-Puffer (Abbildung 3.19 rechts) zeigt unter Beleuchtung bei negativer Vorspannung ein Durchbruchverhalten. Dies ist das für solche Bauteile übliche Verhalten [Reiß '02]. Aus der Abbildung ist zu erkennen, dass sich die Hell- und Dunkelkennlinie bei einer positiven Vorspannung von 736 mV schneiden, was durch die Spannungsabhängigkeit des Photostroms bedingt ist.

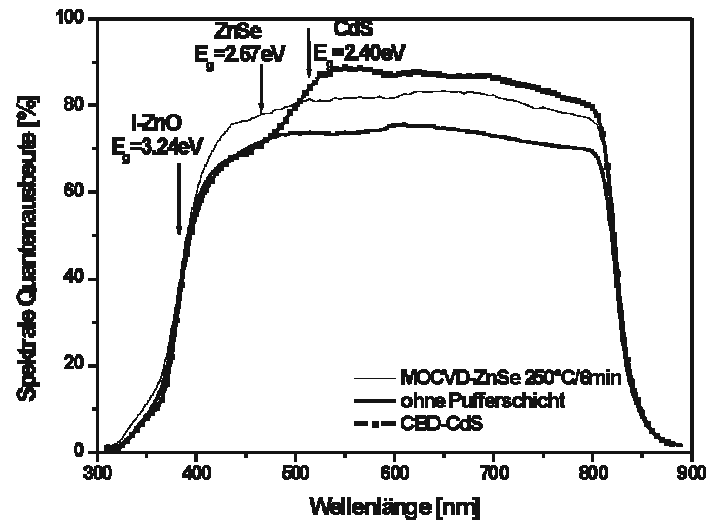
Die Hell- und Dunkelkennlinie der CIS-Solarzelle mit ZnSe-Puffer (Abbildung 3.19 Mitte) zeigen dagegen ein dioden-typisches Verhalten. Hier wird kein Durchbruchverhalten unter negativer Vorspannung beobachtet. Allerdings kommt es ebenfalls zu einer Überscheidung der beiden Kennlinien bei 700 mV. Dieses veränderte Verhalten kann auf eine ZnSe-Abscheidung am Mo-Rückkontakt zurückgeführt werden, wie in Kapitel 3.2.3 gezeigt. Eine genaue Analyse der IV-Kennlinien erfolgt in Abschnitt 3.2.6.

Der Vergleich der photovoltaischen Parameter ergibt, dass die Solarzelle mit ZnSe-Puffer einen höheren Kurzschlussstrom aufweist als die CdS-Referenz. Dies war zu erwarten, da ZnSe ( $E_{gap} = 2.67$  eV) eine höhere Bandlücke als CdS ( $E_{gap} = 2.40$  eV) hat und somit mehr Licht zum Absorber durchlässt bzw. weniger absorbiert. Die Leerlaufspannung und der Füllfaktor der Solarzelle mit ZnSe-Puffer sind jedoch niedriger als bei der Referenz. Die hochaufgelösten XPS-Aufnahmen der CIS/ZnSe-Oberfläche in Kapitel 3.2.1 belegen, dass die ZnSe-Schicht, die bei 250°C und 6min prozessiert wurde, die CIS-Absorber-Oberfläche nicht vollständig bedeckt oder eine Schichtdicke von weniger als 2 nm aufweist. Dies kann der Grund dafür sein, dass die Referenzzellen eine höhere Leerlaufspannung und einen größeren Füllfaktor zeigen als die CIS-Solarzellen mit ZnSe-Puffer.

Bei ZnO/ZnSe/CIS-Solarzellen mit Wirkungsgraden zwischen 5 und 7%, die über einen Zeitraum von vier Monaten im Trockenschrank (bei Raumtemperatur und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 25%) gelagert wurden, ist keine Abnahme der photovoltaischen Parameter festzustellen. Die Solarzellen sind folglich gegen Alterung stabil. Feuchtetests, wie sie bei kommerziellen Solarzellen angewandt werden, wurden nicht durchgeführt.

### 3.2.5.1 Spektrale Quantenausbeute

In diesem Abschnitt wird die wellenlängenabhängige Photostromsammlung der vorher besprochenen CIS-Solarzellen untersucht (Tabelle 3.8). Die verschiedenen Pufferschichten beeinflussen die spektrale Quantenausbeute der Solarzellen.



**Abbildung 3.20:** Quantenausbeuten der CIS-Solarzelle mit ZnSe-Puffer (250 °C und 6 min), mit CdS-Puffer und ohne Puffer aus Tabelle 3.8.

Das Maximum der abgebildeten (Abbildung 3.20) Quantenausbeute der CIS-Solarzelle mit ZnSe-Puffer liegt bei (QE=) 83% und einer Wellenlänge von 630 nm. ZnSe absorbiert bei Wellenlängen unterhalb von 464 nm ( $E_{\text{gap}} = 2.67\text{ eV}$ ), demzufolge erwartet man innerhalb des ZnSe-Puffers Transmissionsverluste im Bereich von 380 nm bis 464 nm. Es wird jedoch keine Reduktion der Quantenausbeute durch Absorption innerhalb der ZnSe-Pufferschicht beobachtet. Dies ist durch die unvollständige oder sehr dünne Bedeckung des Absorbers mit ZnSe bedingt, wie in der XPS-Messung nachgewiesen (s. Kapitel 3.2.1). Im Vergleich zu der Solarzelle ohne Puffer zeigt die CIS-Solarzelle mit ZnSe-Puffer eine um 5-10% verbesserte Quantenausbeute. Der spektrale Verlauf jedoch verändert sich nicht.

Das Maximum der Quantenausbeute der Solarzelle mit CdS-Puffer liegt bei 88% und einer Wellenlänge von 550 nm. Die maximale Quantenausbeute ist somit um 6% größer als bei der Solarzelle mit ZnSe-Puffer. Für Wellenlängen bis zu 505 nm ist die Quantenausbeute der Solarzelle mit CdS-Puffer gegenüber derjenigen mit ZnSe-Puffer um bis zu 12% niedriger. Die Ursachen hierfür sind die höheren Absorptionsverluste innerhalb der ca. 50 nm dicken CdS-Schicht.

Aus der Quantenausbeute konnte eine Kurzschlussstromdichte von  $22.4\text{ mA/cm}^2$  für die CIS-Solarzelle mit ZnSe-Puffer,  $22.9\text{ mA/cm}^2$  für diejenige mit CdS-Puffer und  $15.6\text{ mA/cm}^2$  für diejenige ohne Puffer bestimmt werden. Die hier ermittelten Werte für den Kurzschlussstrom weichen von denjenigen in Tabelle 3.8 ab. Die erhöhten Werte der Kurzschlussstromdichte ergeben sich daraus, dass bei der Integration der Quantenausbeute Abschattungsverluste durch die Frontkontakte entfallen. Die Kurzschlussstromdichten der CIS-Solarzellen mit

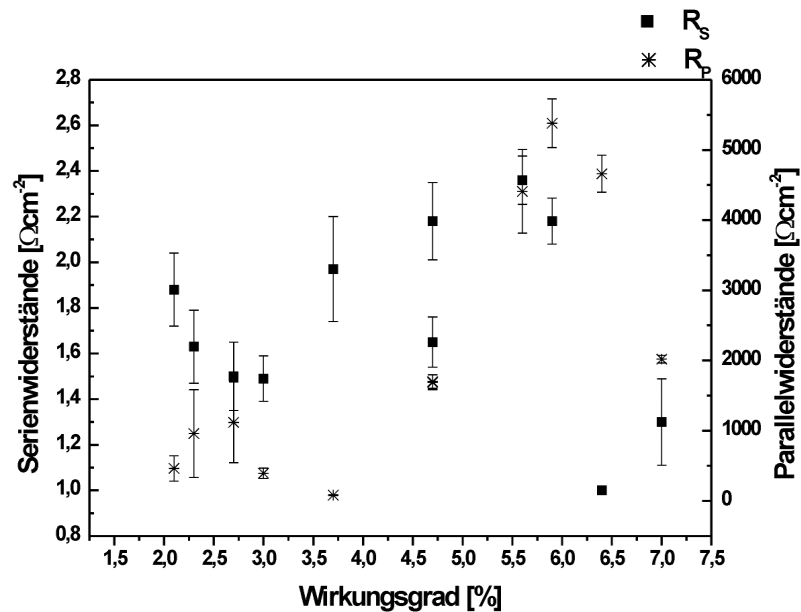


ZnSe- und CdS-Puffer liegen innerhalb der Fehlergrenzen, wenn die Ungenauigkeit aus der Bestimmung der Zellenfläche berücksichtigt wird (siehe Abschnitt 3.2.4).

### 3.2.5.2 Reproduzierbarkeit

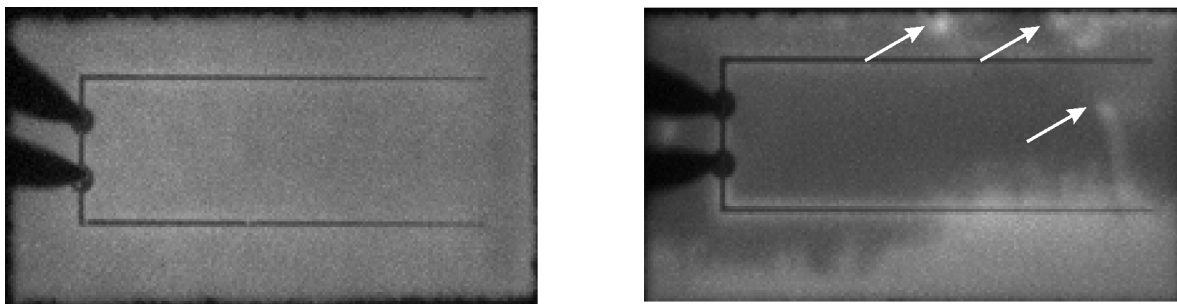
Die Wirkungsgrade der CIS-Solarzellen mit optimierten ZnSe-Puffern streuen zwischen 2.0% und 7.1%, die der CIS-Solarzellen mit CdS-Puffer zwischen 3.2% und 9.5%. Innerhalb einer Serie gab es allerdings Schwankungen der Referenzsolarzellen von bis zu 5%. Diese Schwankungen erschwerten die Reproduzierbarkeit und Optimierung des ZnSe-Puffers.

In diesem Abschnitt werden im Rahmen des „Ein-Dioden-Modells“ (s. Abschnitt 2.1.3.1) die Parallel- und Serienwiderstände  $R_P$  und  $R_S$  der Solarzellen aus den IU-Dunkelkennlinien berechnet, um die Ursachen für die schwankenden Wirkungsgrade zu finden. Die Bestimmung der Parallel- und Serienwiderstände erfolgte durch die numerische Anpassung der Kennlinien mit dem „Ein-Dioden-Modell“ mittels des FORTRAN-Programms „Diosven“ [Tober '99]. In Abbildung 3.21 sind die Parallel- und Serienwiderstände über die Wirkungsgrade der CIS-Solarzellen mit ZnSe-Puffer (250°C/6 min) aufgetragen. Solarzellen mit Wirkungsgraden über 5.5% haben Parallelwiderstände im Bereich von 2 bis 6  $\text{k}\Omega\text{cm}^{-2}$  und Serienwiderstände zwischen 1 und 2.5  $\Omega\text{cm}^2$ . Der Wirkungsgrad nimmt mit steigendem Parallelwiderstand zu, wie es nach Gleichung (2.3) zu erwarten ist. Beim Serienwiderstand ist kein ausgeprägter Trend zu erkennen. Niedrige Parallelwiderstände sind ein Hinweis auf mikroskopische Löcher (engl. Pinholes) im Absorber, die zu lokalen Kurzschlüssen führen. Um solche Pinholes sichtbar zu machen, wurden IR-Thermographie-Aufnahmen durchgeführt.



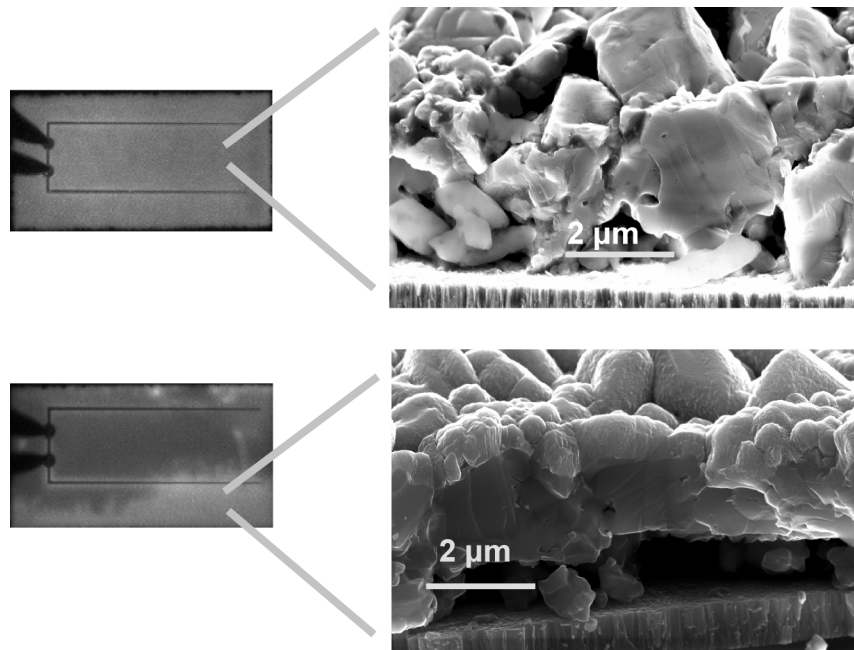
**Abbildung 3.21:** Serien-(Quadrate:  $R_S$ ) und Parallelwiderstände (Sterne:  $R_P$ ) von CIS-Solarzellen mit ZnSe-Puffer (250°C/6 min) berechnet aus den Dunkelkennlinien nach dem „Ein-Dioden-Modell“. Die Fehlerbalken geben die Abweichungen von gemessenen und angepassten Dunkelkennlinien an.

In Abbildung 3.22 sind die IR-Thermographie-Aufnahmen von zwei Solarzellen mit ZnSe-Pufferschicht mit hohem Wirkungsgrad (7.1%, links) und niedrigem (2.0%, rechts) dargestellt.



**Abbildung 3.22:** IR-Thermographie-Aufnahmen von CIS-Solarzellen mit ZnSe-Puffer (250°C/6min), mit einem Wirkungsgrad von 7.1% (links) und 2.0% (rechts).

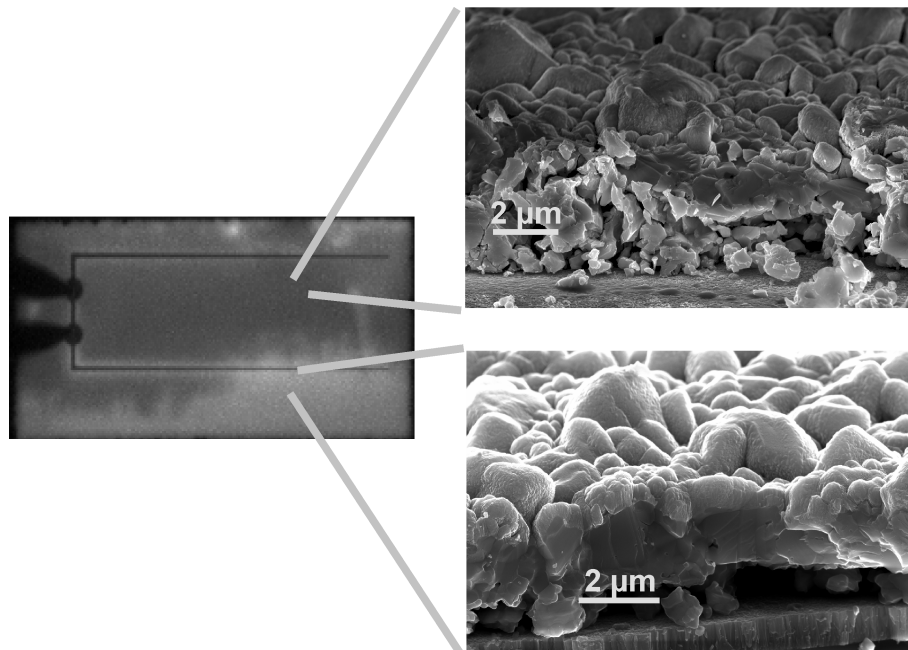
Löcher im CIS-Absorber, die aufgrund der räumlich begrenzten Kurzschlüssen zu lokal stärkeren Erwärmungen führen, würden in den IR-Thermographie-Aufnahmen als helle Leuchtflecken erkennbar sein. Solch helle Leuchtflecken sind bei der Solarzelle mit niedrigem Wirkungsgrad (Abbildung 3.22 rechts) zur besseren Übersicht mit weißen Pfeilen markiert. Es ist jedoch auffällig, dass diese Solarzelle insgesamt durch ein inhomogenes Thermographiebild gekennzeichnet ist, beispielsweise ist am unteren Rand ein großer heller Bereich zu erkennen. Eine REM-Querschnittsaufnahme dieser Solarzelle mit  $\eta = 2\%$  und folgendem Schichtaufbau Ni:Al/ZnO:Ga/ZnO/ZnSe/CIS/Mo/Glas (Abbildung 3.23 unten) zeigt Hohlräume von bis zu 1.7  $\mu\text{m}$  Höhe und bis zu 6  $\mu\text{m}$  Breite zwischen dem Mo-Rückkontakt und dem CIS-Absorber.



**Abbildung 3.23:** REM-Querschnittsaufnahmen von ZnSe/CIS/Mo/Glass (oben) und Ni:Al/ZnO:Ga/-ZnO/ZnSe/CIS/Mo/Glass (unten) und Thermographie-Aufnahmen der zugehörigen fertigen Solarzellen mit ZnSe-Puffer (250°C/6 min) mit hohem Wirkungsgrad (6.2%, oben) und geringem Wirkungsgrad (2.0%, unten). Die REM- und Thermographie-Aufnahmen sind unten von derselben Solarzelle. Oben ist die REM-Aufnahme von einem ZnSe-Puffer (250°C/6 min)/CIS/Mo/Glas-Schichtsystem und die Thermographie-Aufnahme von einer entsprechenden Solarzelle aus derselben Serie.

Die REM- und Thermographie-Aufnahmen der Solarzelle mit dem hohen Wirkungsgrad sind nicht an der gleichen Solarzelle durchgeführt worden, da die Solarzelle für die REM-Aufnahme gebrochen werden müsste und somit weitere Messungen zur elektrischen Charakterisierung nicht mehr möglich wären. Stattdessen wurde eine REM-Querschnittsaufnahme von einer ZnSe/CIS/Mo/Glass Schichtstruktur (Abbildung 3.23 oben) aufgenommen. Der CIS-Absorber stammt aus der gleichen Serie wie die Solarzelle. Solarzellen aus dieser Serie waren in ihren Wirkungsgraden gut reproduzierbar: für ZnSe-Puffer von 6.0-7.1% und CdS-Puffer von 8.2-8.7%. Bei der REM-Aufnahme dieser Probe sieht man, dass die Absorberschicht feinkörniger ist und keine großen Hohlräume zwischen dem Mo-Rückkontakt und dem CIS-Absorber existieren.

Um den Unterschied zwischen hellen und dunklen Bereichen bei der IR-Thermographie-Aufnahme der Solarzelle mit niedrigerem Wirkungsgrad zu verdeutlichen, sind in Abbildung 3.24 REM-Querschnittsaufnahmen von einem dunkleren Bereich (oberes Bild) und die von einem helleren Bereich (unteres Bild) zusammengefasst. Es ist deutlich zu sehen, dass der CIS-Absorber im dunkleren Bereich im Gegensatz zu dem helleren Bereich feinkörniger ist und weniger Hohlräume zwischen dem Mo-Rückkontakt und CIS-Absorber vorhanden sind. Die stärkere Erwärmung im Bereich der Hohlräume entsteht dadurch, dass der Strom nur durch kleine Verbindungsbrücken zwischen Absorber und Rückkontakt fließen kann, die sich demzufolge stärker erwärmen als der Rest des Absorbers.



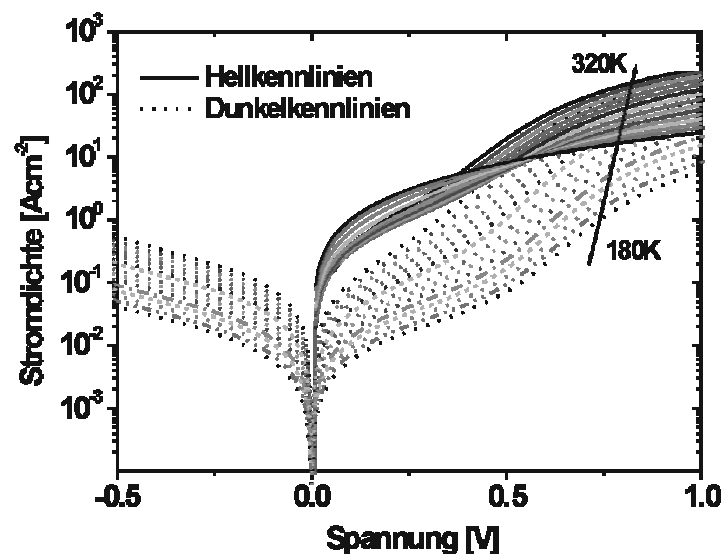
**Abbildung 3.24:** Thermographie-Aufnahme von einer fertigen Solarzelle mit ZnSe-Puffer (250°C/6 min) und geringem Wirkungsgrad (2.0%). REM-Querschnittsaufnahmen der gleichen Solarzelle von den hellen (unten) und dunklen Bereichen (oben) der Thermographie-Aufnahme.

Die Standard-CdS-Puffer werden im chemischen Bad präpariert, haben eine durchschnittliche Schichtdicke von ca. 50 nm und können sowohl eventuelle Hohlräume zwischen Absorber und Mo-Rückkontakt als auch mikroskopisch kleine Löcher füllen. Die MOCVD-ZnSe-Puffer hingegen sind generell unvollständig geschlossen oder haben eine Schichtdicke von bis zu 2 nm (vgl. Kapitel 3.2.1) und können somit keine Hohlräume ausgleichen. Deswegen liefern MOCVD-ZnSe-Puffer nur für Absorber ohne große Hohlräume bessere Wirkungsgrade.

### 3.2.6 Rekombinationsmechanismen der CIS-Solarzellen mit MOCVD-ZnSe-Puffer

Wie in den Grundlagen gezeigt, ist die Rekombination von Ladungsträgern die dominierende Ursache für die Begrenzung des Wirkungsgrads einer Solarzelle. Man differenziert dabei zwischen dem Ort der Rekombination, Bahngebiet oder Grenzfläche, und der Art der Rekombination, thermisch aktiviert oder tunnelunterstützt. Um Aussagen über den dominierenden Rekombinationsmechanismus der CIS-Solarzellen mit ZnSe-Puffer treffen zu können, sind intensitäts- und temperaturabhängige Strom-Spannungs-Kennlinien (IV-T) aufgenommen worden. Aus den Strom-Spannungs-Kennlinien lässt sich mit Hilfe des Ein-Dioden-Modells der Diodenqualitätsfaktor  $A$ , der die Abweichung der Solarzelle von einer idealen Diode beschreibt, und die Sperrsättigungsstromdichte  $J_{SC}$  extrahieren. Die Temperaturabhängigkeit des Diodenqualitätsfaktors und der Sperrsättigungsstromdichte geben Auskunft über den Ort und die Art der dominierenden Rekombination, wie in Kapitel 2.3.2.2 dargelegt ist.

In Abbildung 3.25 sind die Hell- und Dunkelkennlinien einer CIS-Solarzelle mit ZnSe-Puffer in halblogarithmischer Darstellung für Temperaturen zwischen 180 K und 320 K gezeigt. Es ist leicht zu erkennen, dass der Verlauf der Kennlinien, die ohne Beleuchtung aufgenommen worden sind (Dunkelkennlinien), von den Kennlinien unter Beleuchtung (Hellkennlinien) nicht durch eine einfache Addition des Photostroms zu erklären ist. Die Ursache für die sich schneidenden Kennlinien kann durch Spannungsabhängigkeit des Photostroms erklärt werden. Um diesen Effekt zu korrigieren, sind Kennlinien bei unterschiedlichen Beleuchtungsintensitäten aufgenommen worden. Auf diese Messungen wird später detailliert eingegangen.



**Abbildung 3.25:** Halblogarithmische Darstellung der Hell- (durchgezogene Linien) und Dunkelkennlinien (gestrichelte Linien) einer CIS-Solarzelle mit ZnSe-Puffer bei Temperaturen von 180 K bis 320 K in 10 K-Schritten. Es ist der Betrag der Stromdichte angegeben.

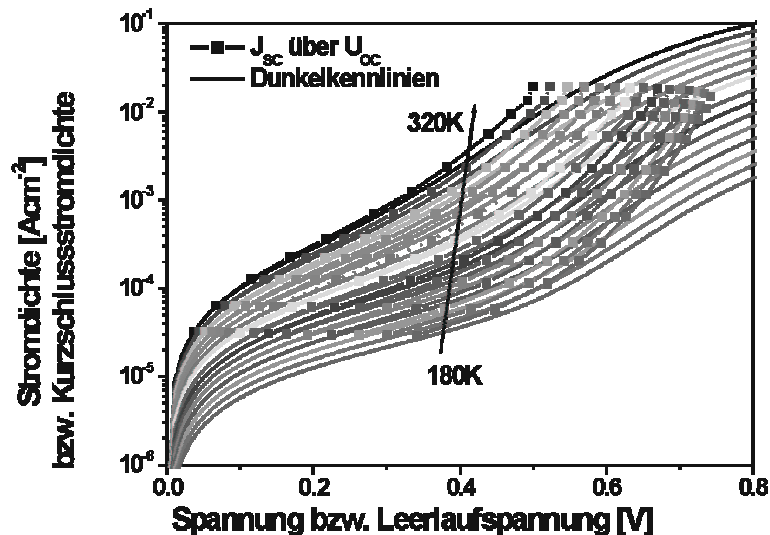
Der Verlauf der Dunkelkennlinien ist für alle Temperaturen ähnlich. Es erfolgt eine Verschiebung zu niedrigeren Stromdichten mit abnehmender Temperatur. Dies ist durch die Temperaturabhängigkeit des Diodenstroms bedingt (Gleichung (2.2)).

Wie erwähnt, gehen die Hellkennlinien nicht direkt aus den Dunkelkennlinien durch eine Überlagerung mit einem konstanten Photostrom hervor, wie nach Gleichung (2.3) zu erwarten wäre. Die Ursache für dieses Verhalten kann in der Spannungsabhängigkeit des Photostromes gesehen werden, der die Steigung der Kennlinie im Vergleich zum unbeleuchteten Fall zusätzlich beeinflusst. Bei CIS-Solarzellen mit CdS-Puffer wird ein ähnliches Verhalten beobachtet [Reiß '02].

Um die Spannungsabhängigkeit des Photostromes zu bestimmen, werden die intensitätsabhängig gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinien analysiert [Fahrenbruch '83]. Die Analyse bedient sich der Tatsache, dass der Diodenstrom am Punkt der Leerlaufspannung  $U_{OC}$  betragsmäßig gleich dem Photostrom  $J_{Ph}$  ist, welcher ungefähr dem Kurzschlussstrom  $J_{SC}$  entspricht. Da unter Leerlauf definitionsgemäß kein Strom fließt, ist der Spannungsabfall über dem Serienwiderstand null. Gleichung (2.3) vereinfacht sich demnach zu:

$$J_{SC} \approx J_{ph} \Big|_{J=0} = J_0 \left[ \exp\left(\frac{eU_{oc}}{A k T}\right) - 1 \right] + \frac{U_{oc}}{R_p} \quad (3.28)$$

Durch Anpassung der Gleichung (3.28) ist die Bestimmung des Diodenqualitätsfaktors  $A$  und der Sperrsättigungsstromdichte  $J_0$  unter Beleuchtung aus der Auftragung der Kurzschlussstromdichte  $J_{SC}$  über der Leerlaufspannung  $U_{oc}$  möglich. Im Weiteren sind die Diodenqualitätsfaktoren und Sperrsättigungsstromdichten im Hellen auf diese Art bestimmt worden.



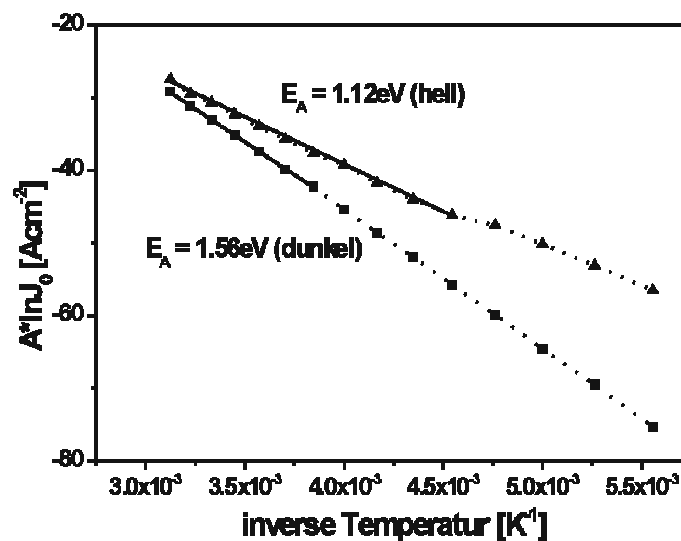
**Abbildung 3.26:** Dunkelkennlinien und Kurzschlussstromdichte  $J_{SC}$  über der Leerlaufspannung  $U_{oc}$  für Beleuchtungsintensitäten zwischen  $100 \text{ mW/cm}^2$  und  $0,5 \text{ mW/cm}^2$  für Temperaturen von 180-320 K.

In Abbildung 3.26 ist die Kurzschlussstromdichte  $J_{SC}$  über der Leerlaufspannung  $U_{oc}$  (durchgezogene Linien mit Quadraten) für die zwölf verschiedenen Beleuchtungsintensitäten (zwischen  $100 \text{ mW/cm}^2$  und  $0,5 \text{ mW/cm}^2$ ) in Abhängigkeit von der Temperatur (180-320 K) dargestellt. Der Kurvenverlauf ähnelt dem der Dunkelkennlinien (durchgezogenen Linien). Bei Spannungen über  $0,55 \text{ V}$  kommt es zu Abweichungen zwischen den beiden Kurvenscharen. Nach Gleichung (2.3) ist der exponentielle Anstieg der Kennlinie, der bei hohen Spannungen ( $> 0,55 \text{ V}$ ) den Verlauf der Kurve dominiert, durch den Diodenqualitätsfaktor  $A$  und die Sperrsättigungsstromdichte  $J_0$  bestimmt. Die Abweichung der  $J_{SC}V_{oc}$ -Kurve zu den Dunkelkennlinien kann folglich nur durch einen sich ändernden Diodenqualitätsfaktor oder Sperrsättigungsstromdichte erklärt werden. Daraus folgt, dass sich unter Beleuchtung der dominierende Rekombinationsmechanismus in der Solarzelle ändert.

Wie in Kapitel 2.3.2.2 gezeigt wurde, können aus der Temperaturabhängigkeit der Diodenqualitätsfaktoren und Sperrsättigungsstromdichten sowie der Leerlaufspannung Aussagen über die Art und den Ort der Rekombination getroffen werden. Die Rekombination hängt dabei stark von der Bandstruktur der Solarzelle ab [Klenk '01]. Für die hier untersuchten CIS-Solarzellen mit ZnSe-Puffer ist ein positiver Leitungsbandversatz („Spike“)

an der Heterogrenzfläche nachgewiesen worden (Kapitel 3.2.2). Eine Spike-Struktur sollte zu einer thermisch aktivierten Rekombination über Störstellen in der Raumladungszone führen [Klenk '01]. Im Vergleich dazu weist die CIS-Solarzelle mit CdS-Puffer einen negativen Leitungsbandversatz („Cliff“) auf, was zu dominierender tunnelunterstützter Grenzflächenrekombination führt.

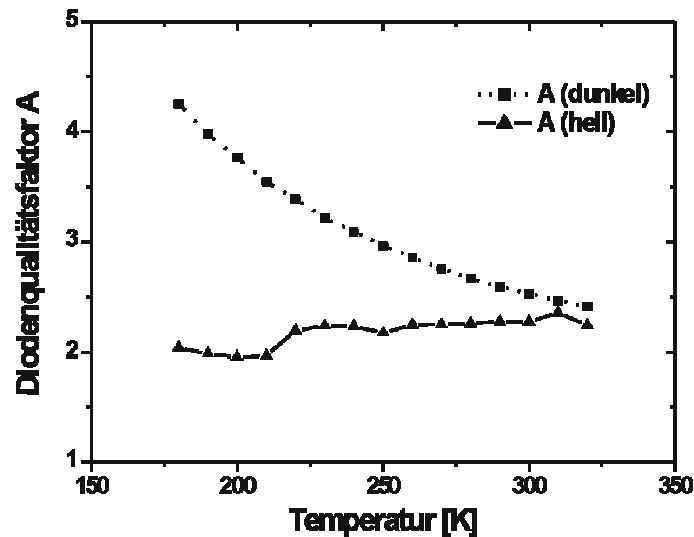
Aus der Arrhenius-Darstellung der um den Diodenqualitätsfaktor der Dunkelkennlinien korrigierten Sperrsättigungsstromdichte  $A^*nJ_0$  lässt sich die Aktivierungsenergie des Rekombinationsmechanismus und damit der Ort der Rekombination ermitteln. In Abbildung 3.27 sind die korrigierten Sperrsättigungsstromdichten einer Solarzelle unter Beleuchtung (Dreiecke) und im Dunkeln (Kreise) dargestellt.



**Abbildung 3.27:** Arrhenius-Darstellung der um den Diodenqualitätsfaktor korrigierten Sperrsättigungsstromdichten  $J_0$  (unter Beleuchtung (hell) und im Dunkeln (dunkel)), aus denen nach Gleichung (2.26) die Aktivierungsenergien  $E_A$  berechnet worden sind. Die durchgezogenen Linien zwischen den Messpunkten sind die dazugehörigen Anpassungen. Die Verbindungslinien zwischen den Messpunkten hingegen dienen der Verdeutlichung des Trends.

Die Anpassung nach Gleichung (2.26) (schwarze Linie) ergibt eine Aktivierungsenergie von  $E_A = 1.56$  eV für die unbeleuchtete Solarzelle. Dieser Wert stimmt gut mit der Energie der Bandlücke des CIS-Absorbers ( $E_{\text{gap}} = 1.54$  eV) überein. Daraus folgt, dass die Rekombination ohne Beleuchtung nicht an der CIS/ZnSe-Grenzfläche stattfindet. Der auf gleiche Weise ermittelte Wert für die Aktivierungsenergie unter Beleuchtung beträgt  $E_A = 1.12$  eV. Diese Energie ist kleiner als die Bandlücke des CIS-Absorbers, dies spricht für eine Rekombination an der Absorber/Puffer-Grenzfläche. Diese Auswertung bestätigt den Wechsel des Rekombinationsmechanismus unter Beleuchtung, der schon in den Strom-Spannungs-Kennlinien zu erkennen ist.

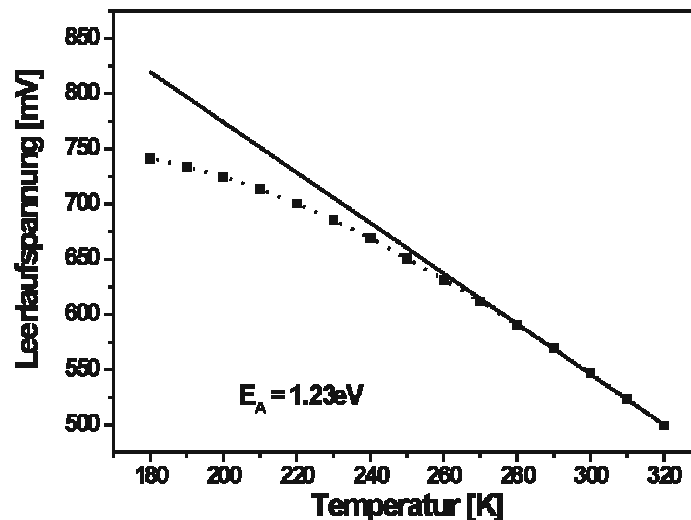
Um die Art des Rekombinationsmechanismus zu bestimmen, wird die Temperaturabhängigkeit des Diodenidealitätsfaktors untersucht.



**Abbildung 3.28:** Temperaturabhängigkeit des Diodenqualitätsfaktors A im Hellen (Quadrate) und im Dunkeln (Dreiecke).

Die Abbildung 3.28 zeigt den temperaturabhängigen Verlauf des Diodenqualitätsfaktors A. Unter Beleuchtung (Dreiecke) gilt für den gesamten Temperaturbereich  $A > 2$ , diese Beobachtung lässt auf eine tunnelunterstützte Rekombination schließen. Die schwache Temperaturabhängigkeit von A ist kennzeichnend für einen geringen Tunnelbeitrag an der Rekombination. Im Dunkeln (Quadrate) steigt der Diodenqualitätsfaktor mit fallender Temperatur von  $A = 2.3$  auf  $A = 4.3$  an. Daraus folgt, dass im Dunkeln der dominierende Rekombinationsmechanismus ebenfalls tunnelunterstützt ist, allerdings nimmt der Tunnelbeitrag mit fallender Temperatur stark zu. Somit können die beiden Rekombinationsmechanismen entsprechend der Tabelle 2.1 eindeutig zugeordnet werden: Im Dunkeln dominiert die tunnelunterstützte Rekombination über eine Störstellenverteilung in der Raumladungszone, während unter Beleuchtung die Rekombination tunnelunterstützt über Störstellen an der CIS/ZnSe-Grenzfläche stattfindet. Die „Spike“-Struktur im Leitungsband bewirkt unter Beleuchtung keine Verschiebung der Rekombination von der Grenzfläche weg in den Absorber hinein.





**Abbildung 3.29:** Leerlaufspannung  $U_{oc}$  in Abhängigkeit von der Temperatur für CIS-Solarzellen mit ZnSe-Puffer. Die schwarze Linie gibt die Extrapolation von  $U_{oc}$  nach 0 K zur Bestimmung der Aktivierungsenergie gemäß Gleichung (2.27) wieder.

Um die Einflüsse des beleuchtungsabhängigen Photostroms auf die Auswertung auszuschließen, ist eine alternative Methode zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Sperrstättigungsstromdichte  $J_0$  verwendet worden. Extrapoliert man die temperaturabhängige Leerlaufspannung  $U_{oc}$  gegen 0 K (siehe Kapitel 2.3.2.2), so entspricht der Grenzwert von  $U_{oc}$  der Aktivierungsenergie von  $J_0$ . Die Leerlaufspannung ist beleuchtungsunabhängig. Unter Beleuchtung erhält man so eine Aktivierungsenergie von  $E_A = 1.23$  eV, wie man in Abbildung 3.29 an der schwarzen Linie erkennen kann. Dieser Wert weicht um 0.11 eV von der Aktivierungsenergie der korrigierten Sperrstättigungsstromdichte  $\ln J_0$  ab, stimmt allerdings im Rahmen des Fehlers überein. Deshalb ist die Annahme einer grenzflächen-dominierten Rekombination unter Beleuchtung richtig.

Die niedrige Aktivierungsenergie und damit die grenzflächen-dominierte Rekombination der CIS-Solarzelle mit ZnSe-Puffer unter Beleuchtung lässt sich dadurch erklären, dass die ZnSe-Pufferschicht sehr dünn ist (<2 nm) oder dass es zu einer unvollständigen Absorberbedeckung kommt, wie die XPS-Messungen gezeigt haben (vergl. Kapitel 3.2.1). Dadurch sieht man zusätzlich einen CIS/ZnO-Übergang, welcher ein „Cliff“ im Leitungsband ausbildet. Ein „Cliff“ ergibt eine Aktivierungsenergie der Sperrstättigungsstromdichte, die kleiner als die Bandlücke ist.

Die CIS-Solarzellen mit ZnSe-Puffer zeigen damit dasselbe Verhalten wie CIS-Solarzellen mit CdS-Puffer [Reiß '02]. Im Dunkeln findet die Rekombination in der Raumladungszone mit hohem Tunnelbeitrag statt, während unter Beleuchtung die Grenzflächenrekombination mit geringem Tunnelbeitrag dominiert.

### Kurzfassung von Abschnitt 3.3

CIS-Solarzellen mit optimierten MOCVD-ZnSe-Puffer (250°C/6 min):

- zeigen kein Durchbruchverhalten bei negativer Vorspannung. Die Kurzschlussstromdichte der Solarzellen mit ZnSe-Puffer entspricht denen der Referenzsolarzellen

mit CdS-Puffer. CIS-Solarzellen mit ZnSe-Puffer sind effizienter als Solarzellen ohne Puffer, haben aber niedrigere Leerlaufspannungen als die Referenzzellen.

- erreichen 82% des Wirkungsgrads der Referenzsolarzellen mit CdS-Puffer, wenn der CIS-Absorber homogen ist und keine großen Hohlräume zwischen der CIS-Schicht und dem Mo-Rückkontakt vorhanden sind.
- zeigen die gleichen Rekombinationsmechanismen wie die CIS-Solarzellen mit CdS-Puffer: unter Beleuchtung Grenzflächenrekombination mit geringem Tunnelbeitrag, im Dunkeln Rekombination in der Raumladungszone mit hohem Tunnelbeitrag.

## 4 Zusammenfassung und Folgerungen

In dieser Arbeit wurden für  $\text{CuInS}_2$ -basierte Solarzellen zum ersten Mal mittels MOCVD abgeschiedene ZnSe-Puffer verwendet. Die besten Wirkungsgrade wurden bei einer Depositionstemperatur von  $250^\circ\text{C}$  und einer Depositionszeit von 6 min erzielt. Diese Solarzellen erreichten bis zu 80% des Wirkungsgrades der  $\text{CuInS}_2$ -Solarzellen mit CBD-CdS-Puffer. Voraussetzung für die mit CBD-CdS-Puffer vergleichbaren Wirkungsgrade waren jedoch homogene  $\text{CuInS}_2$ -Absorber mit guter Haftung zum Mo-Rückkontakt.

Die Strom-Spannungs-Kennlinien der  $\text{CuInS}_2$ -Solarzellen mit konventionellen CBD-CdS-Puffern unter negativer Spannung weisen einen exponentiellen Anstieg der Stromdichte auf, welcher schon bei einigen Zehntelvolt einsetzt.  $\text{CuInS}_2$ -Solarzellen mit optimierten MOCVD-ZnSe-Puffer ( $250^\circ\text{C}/6\text{ min}$ ) zeigten bis wenigstens  $-800\text{ meV}$  kein Durchbruchverhalten. Bei ERDA-Messungen an polykristallinen  $\text{CuInS}_2$ -Absorbern mit ZnSe wurde Se am Molybdän-Rückkontakt detektiert. EDX-Messungen an der Rückseite einer von  $\text{CuInS}_2$ -befreiten Probe ergaben, dass sich Zn und Se in gleichen Mengen am Rückkontakt befanden. Die Bildung von ZnSe am Rückkontakt ist eine Erklärung für das verbesserte Verhalten der  $\text{CuInS}_2$ -Solarzellen mit MOCVD-ZnSe-Puffer unter negativer Spannung.

XPS-Messungen zeigten, dass der  $\text{CuInS}_2$ -Absorber nach der optimierten ZnSe-Abscheidung ( $250^\circ\text{C}/6\text{ min}$ ) nur sehr dünn ( $\leq 2\text{ nm}$ ), wenn nicht sogar unvollständig mit ZnSe bedeckt war.  $\text{CuInS}_2$ -Solarzellen ohne Puffer erreichten jedoch nur noch 15% des Wirkungsgrads der Referenzsolarzellen mit CdS-Puffer.

Bei unvollständiger Bedeckung bilden sich in der Solarzelle zwei verschiedene Heteroübergänge zum  $\text{CuInS}_2$ -Absorber, zum einen der hier untersuchte ZnSe/ $\text{CuInS}_2$ -Übergang, zum anderen der ZnO/ $\text{CuInS}_2$ -Übergang. Der Einfluss dieser Anordnung wurde mittels temperaturabhängiger Strom-Spannungs-Messungen (IV-T) analysiert. Die IV-T Messungen zeigten die gleichen Rekombinationsmechanismen wie die  $\text{CuInS}_2$ -Solarzellen mit CdS-Puffer: unter Beleuchtung dominiert Grenzflächenrekombination mit geringem Tunnelbeitrag und im Dunkeln Rekombination in der Raumladungszone mit hohem Tunnelbeitrag.

Die Rekombination ist abhängig vom Leitungsbandverlauf an der Heterogrenzfläche. Der Bandverlauf der  $\text{CuInS}_2$ -Solarzellen mit CdS-Puffer weist einen negativen Bandversatz („Cliff“) am Heterokontakt auf [Reiß '02], was die Leerlaufspannung reduziert und zu einer vermehrten Grenzflächenrekombination führt. Die erstmalige Bestimmung des Bandverlaufs an der Heterogrenzfläche zwischen ZnSe und  $\text{CuInS}_2$  mit Photoelektronenspektroskopie (PES) ergab eine Valenzbanddiskontinuität von  $-0.4 \pm 0.1\text{ eV}$  und eine daraus resultierende Leitungsbanddiskontinuität von  $0.8 \pm 0.1\text{ eV}$ . Der positive Leitungsbandversatz („Spike“) an der  $\text{CuInS}_2/\text{ZnSe}$ -Heterogrenzfläche sollte zu einer Verbesserung der Solarzellenparameter führen. Da mit MOCVD-ZnSe-Puffer keine besseren Wirkungsgrade erzielt wurden, bedeutet dies, dass der ZnSe-Puffer der optimierten  $\text{CuInS}_2$ -Solarzellen nicht dick genug ist, damit sich die „Spike“-Struktur im Leitungsband positiv auf die Solarzellen auswirken kann.

Die Präparation von dickeren und geschlossenen ZnSe-Pufferschichten führte zur Verschlechterung des Wirkungsgrades der Solarzellen, welche durch die Temperaturempfindlichkeit des  $\text{CuInS}_2$ -Absorbers erklärt werden kann. Um die thermische Degradation des  $\text{CuInS}_2$ -Absorbers bei längeren Depositionszeiten oder höheren Temperaturen zu verstehen, wurden an den ZnSe-Schichten Ausheizexperimente vorgenommen. Durch energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) am Querschnitt wurde bei einer 140 nm dicken ZnSe-Schicht im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) Kupferdiffusion vom  $\text{CuInS}_2$ -Absorber in die ZnSe-Schicht nachgewiesen. Messungen mittels der elastischen Rückstreuetechnik (ERDA) an 1  $\mu\text{m}$  dicken ZnSe-Schichten, die bei 400°C über mehrere Stunden ausgeheizt wurden, zeigten Indiumdiffusion von der  $\text{CuInS}_2$ -Schicht in die ZnSe-Schicht. Zudem wurde Schwefel in der ZnSe-Schicht bei röntgenemissionspektroskopischen Messungen (XES) detektiert, die an den gleichen ausgeheizten Proben vorgenommen wurden. Bei einer ZnSe-Schichtdicke von 1  $\mu\text{m}$  deutet dies auf eine starke Schwefeldiffusion hin.

Die thermische Belastung während der Puffer-Deposition verursacht die Diffusion aller Elemente aus der  $\text{CuInS}_2$ -Schicht in die ZnSe-Schicht. Bei  $\text{Cu(In,Ga)(Se,S)}_2$ -Absorbern wurde ebenfalls die Diffusion der Metalle nachgewiesen [Lindner '03]. Diese Metalldiffusion führte allerdings nicht zu einer Abnahme der Solarzellenwirkungsgrade. Deshalb liegt es nahe, den Grund für die stärkere Temperaturempfindlichkeit der  $\text{CuInS}_2$ -Absorber (verglichen mit den  $\text{Cu(In,Ga)(Se,S)}_2$ -Absorbern) in der Schwefeldiffusion zu suchen. Im Fall der  $\text{Cu(In,Ga)(Se,S)}_2$ -Absorber stellte die Aniondiffusion kein Problem dar, da sowohl im Puffer als auch in der Gasphase Selen in hoher Konzentration vorhanden war, um die Diffusion des Selens zu verhindern. Bei der Deposition von ZnSe auf  $\text{CuInS}_2$  ist kein Schwefel in der Gasphase vorhanden, der einen Gegendampfdruck in der Atmosphäre aufbauen könnte, um die Schwefeldiffusion zu unterdrücken.

Noch bessere Wirkungsgrade auf homogenen  $\text{CuInS}_2$ -Absorbern mit guter Haftung zum Mo-Rückkontakt könnten mit einer geschlossenen Pufferschicht erreicht werden. Dafür wäre es sinnvoll  $\text{Zn(S,Se)}$  mittels MOCVD auf  $\text{CuInS}_2$ -Absorber abzuscheiden, da somit in der Gasphase und in der Pufferschicht Schwefel vorhanden wäre, welcher der Schwefeldiffusion und der daraus resultierenden Absorberdegradation entgegenwirkte.

## ANHANG A

### Abkürzungen

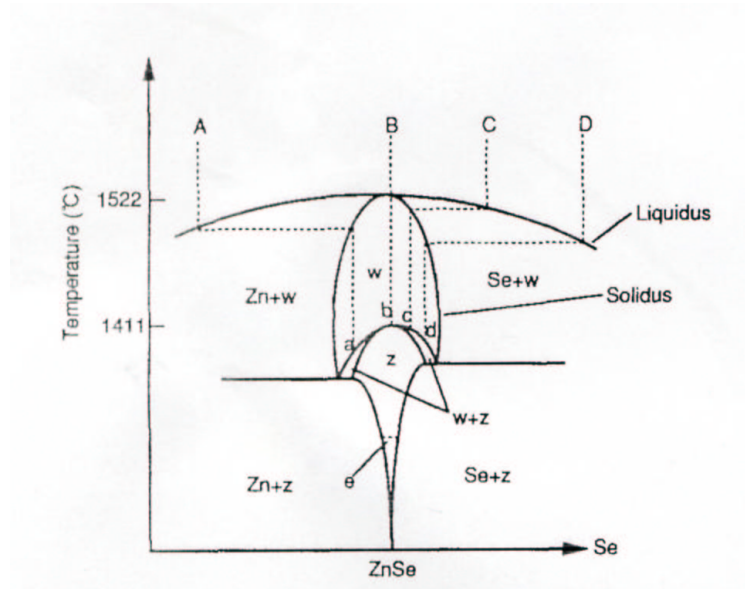
MOCVD	metal organic chemical vapour deposition
PAG	photoassisted growth
CBD	chemical bath deposition
ZnO	Zinkoxid
i-ZnO	intrinsisches Zinkoxid
CdS	Cadmiumsulfid
ZnSe	Zinkselenid
CIS	$\text{CuInS}_2$
CISe	$\text{CuInSe}_2$
CGS	$\text{CuGaSe}_2$
CIGSSe	$\text{Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$
IV	Stromspannungskennlinien
IVT	Temperatur- und intensitätsabhängige Stromspannungskennlinien
QE	quantum efficiency
XPS (UPS)	x-ray (UV) photoelectron spectroscopy
PES	photoelectron spectroscopy
XES	x-ray emission spectroscopy
XRD	x-ray defraction
JCPDS	joint committee on powder defraction standards datenbank
EDP	electron defraction pattern
EDX	energy dispersed x-ray (spectroscopy)
REM, SEM	Raster Elektronen Mikroskopie, scanning electron microscopy
TEM	Transmission Elektronen Mikroskopie
BFTEM	bright-feld transmissions elektron microscopy
HRTEM	high resolution transmissions electron microscopy
ERDA	elastic recoil diffraction analysis
BESSY	Berliner Elektronen Speicherring Synchrotron ( <a href="http://www.bessy.de/">http://www.bessy.de/</a> )



## ANHANG B

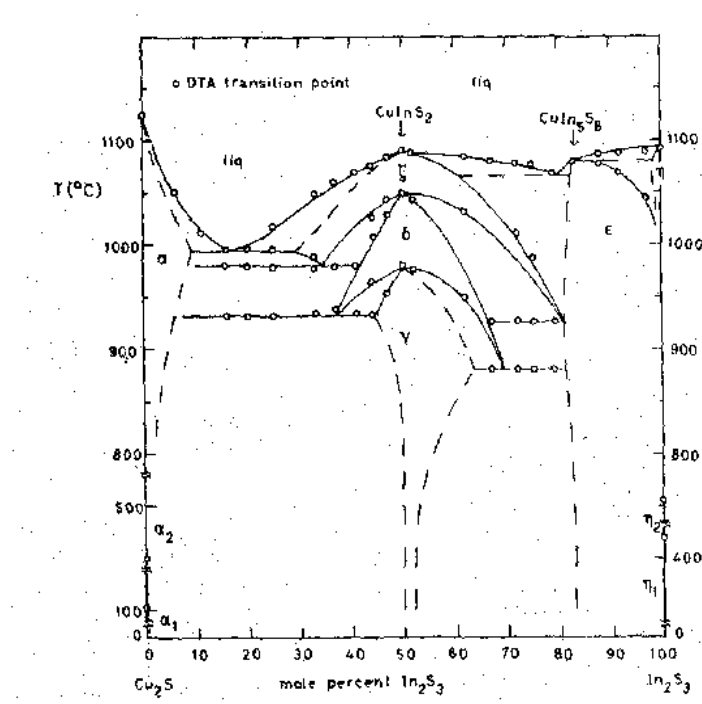
### Phasendiagramme

#### ZnSe



**Abbildung 4.1:** Darstellung des Zn-Se binären Phasendiagramms in der Umgebung der Phasenumwandlung zwischen hexagonaler (w) und kubischer (z) Struktur des ZnSe [Okada '95].

#### CuInS<sub>2</sub>



**Abbildung 4.2:** Quasibinärschnitt im Phasendiagramm von CuInS<sub>2</sub> im Phasenschnitt Cu<sub>2</sub>S-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [Binsma '80].





## ANHANG C

### Auflösungsvermögen der EDX-Methode

Das Anregungsvolumen, aus dem EDX-Signale detektiert werden, ist von der Energie der Elektronen abhängig. Die Ausdehnung wird durch die empirischen Formeln (4.31) und (4.32) beschrieben [Potts '87].

Die Eindringtiefe  $d_{EDX}$  bei einer Elektronenenergie von  $E_0 = 20 \text{ keV}$  und Materialdichte von  $\rho = 5.6 \text{ g/cm}^3$  beträgt:

$$d_{EDX} [\mu m] = 0.1 E_0^{1.5} / \rho = 1.6 \mu m \quad (4.29)$$

Die Breite  $b_{EDX}$  des angeregten Volumens beträgt dann:

$$b_{EDX} [\mu m] = 0.077 E_0^{1.5} / \rho = 1.22 \mu m \quad (4.30)$$

In einer ersten Näherung kann die Zusammensetzung – sofern Elementstandards vorhanden sind – linear aus den Intensitäten der detektierten Emissionslinien berechnet werden. Eine verbesserte Analyse bezieht die Inter-Matrix-Effekte mit ein. Diese fassen alle Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Röntgenstrahlen (Eindringtiefe, Absorption und Röntgenfluoreszenz) in der Element-Matrix zusammen. Eine solche Analyse der Intensitäten basiert auf einem iterativen Verfahren, das die Faktoren:

Z : Eindringtiefe der Elektronen und Generation der Röntgenstrahlung,

A : Absorption der Röntgenstrahlung in der Probe und

F : Röntgenfluoreszenz durch Absorption von Röntgenstrahlung

berücksichtigt. Alle drei Faktoren hängen von Zusammensetzung ab, insbesondere von der Atomzahl (Z), welche die Anzahl der Elektronen wiedergibt und somit bei sämtlichen elektronenbezogenen Wechselwirkungen eine Rolle spielt. Diese Korrektur wird ZAF-Korrektur genannt. Eine detaillierte Beschreibung der ZAF-Korrektur findet sich u.a. in [Williams '87].

Bei sehr dünnen Schichten ( $< 100 \text{ nm}$ ), wie sie bei der TEM-Präparation entstehen, spielen die Absorption und die Fluoreszenz keine Rolle. Die emittierte Röntgenstrahlung ist nur von Z abhängig.



## Literaturverzeichnis

- [Aixtron] Aixtron "AIXTRON AG. Kackerstr. 15-17, 52072, Germany."
- [Aven '67] Aven, M., Prener, J.S. (1967). Physics and chemistry of II-VI compounds. Amsterdam.
- [Barbour '95] Barbour, J. C., Doyle, B.L, Ed. (1995). Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis. Pittsburgh, Materials Research Society.
- [Bhargava '97] Bhargava, R. N. (1997). Structural, thermal and miscellaneous properties of widegap II-VIs, in Properties of wide gap II-VI semiconductors. London, ISPEC.
- [Binsma '80] Binsma, J. J. M., L.J. Giling, and J. Boloem. (1980). "Phase Relations in the System  $\text{Cu}_2\text{S-In}_2\text{S}_3$ ." J.Cryst.Growth **50**: 429-436.
- [Bohne '98] Bohne, W., Röhrich, J., Röscher, G., (1998). "The Berlin time-of-flight ERDA set-up." Nucl. Instrum. Methods B **136-38**: 633-37.
- [Braun '74] Braun, W., Goldmann, Cardona, M. (1974). "Partial density of valence states of amorphous and crystalline  $\text{AgInTe}_2$  and  $\text{CuInS}_2$ ." Phys. Rev. B **10**(12): 5069.
- [Briggs '77] Briggs, D., Seah, M. P. (1977). Handbook of X-ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy. London, Heyden & son.
- [Briggs '83] Briggs, D., Seah, M. P., Ed. (1983). Practical Surface Analysis by Auger- and X-ray Photoelectron Spectroscopy. Chichester, John Wiley & Sons.
- [Calvet '02] Calvet, W. (2002). Präparation und in-situ Charakterisierung MBE-gewachsener Kupferindiumdisulfid-Schichten. Cottbus, Brandenburgischen Technische Universität.
- [Capasso '89] Capasso, F. and G. Margaritondo, Eds. (1989). Heterojunction Band Discontinuities - Physics and Device Applications. Amsterdam, North-Holland.
- [Chang '84] Chang, S.-L. (1984). Multiple Diffraction of X-Ray in Crystals. Berlin, Heidelberg, New York, Tokio, Springer Verlag.
- [Cole '62] Cole, H., Chambers, F.W., Dunn, H.M., (1962). "Simultaneous Diffraction: Indexing Umweganregung Peaks in Simple Cases." Acta Cryst. **15**: 138.
- [Demtröder '00] Demtröder, W. (2000). Experimentalphysik 3. Berlin Heidelberg New York, Springer-Verlag.
- [Fahrenbruch '83] Fahrenbruch, A. L., Bube, R. H. (1983). Fundamentals of Solar Cells. New York, Academic Press.
- [Fujita '93] Fujita, S., Asano, T., Maehara, Iwig, K., Fujita, S. (1993). "Photoassisted metalorganic vapor-phase epitaxy of nitrogen-doped ZnSe using tertiarybutylamin as doping source." Jpn. J. Appl. Phys. **32**: L1153.
- [Fujita '92] Fujita, S., Fujita, S. (1992). "Photoassisted metalorganic vapor phase epitaxial growth of wide gap II-VI semiconductors." J. Crystal Growth **117**: 67.
- [Gebhardt] Gebhardt, W., Hahn, B. Epitaxial growth of II-VI semiconductors by MOVPE, Script, Uni-Regensburg.

- [Gleim '03] Gleim, T., C. Heske, et al. (2003). Surf. Sci. **531**: 77.
- [Goetzberger '97] Goetzberger, A., Voß, B., Knobloch, J. , (1997). Sonnenergie: Photovoltaik. Stuttgart, Teubner Verlag.
- [Hahn '98a] Hahn, B. (1998a). Untersuchungen zur MOVPE von II/VI Halbleitern, Universität Regensburg.
- [Hahn '98b] Hahn, T., Metzner, H., Plikat, B., Seibt, M. (1998b). "Epitaxial Growth of CuInS<sub>2</sub> on Sulphur Terminated Si (001)." Appl. Phys. Lett. **72**: 2733.
- [Hartmann '82] Hartmann, H., Mach, R., Selle, B., (1982). wide gap II-VI compounds as electronic materials. Amsterdam, North-Holland.
- [Hashimoto '95] Hashimoto, Y., Takeuchi, K., Ito, K., (1995). "Band alignment at CdS/CuInS<sub>2</sub> heterojunction." J. Appl. Phys. Lett. **67**: 980.
- [He '02] He, Y. B., T. Krämer, et al. (2002). "Preparation and characterization of highly (112)-oriented CuInS<sub>2</sub> films deposited by a one-stage rf reactive sputtering process." Thin Solid Films **emrs 2002**.
- [Hengel '00] Hengel, I. (2000). Ladungsträgertransport und Rekombinationsmechanismen in Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen. Berlin, Freie Universität.
- [Hunger '01] Hunger, R., Pettenkofer, C., Scheer, R. (2001). "Surface properties of (111), (001) and (110) oriented epitaxial CuInS<sub>2</sub>/Si films." Surface Science **477**: 76-93.
- [Jaffe '83] Jaffe, J. E., Zunger, A., (1983). "Electronic Structure of the Ternary Chalcopyrite Semiconductors CuAlS<sub>2</sub>, CuGaS<sub>2</sub>, CuInS<sub>2</sub>, CuAlSe<sub>2</sub>, CuGaSe<sub>2</sub>, and CuInSe<sub>2</sub>." Phys. Rev. B **28**: 5822.
- [Kampschulte '98] Kampschulte, T. (1998). MOCVD von ZnSe für Sperrkontakte in Heterosolarzellen auf der Basis von Chalkopyriten. HMI, FH. Berlin, FU Berlin.
- [Kampschulte '99] Kampschulte, T. (1999). MOCVD von ZnSe für Sperrkontakte in Heterosolarzellen auf der Basis von Chalkopyriten. Physics Department. Berlin, Free University, <http://www.diss.fu-berlin.de/1999/18>.
- [Klaer '98] Klaer, J., Bruns, J., Henninger, R., Siemer, K., Klenk, R., Ellmer, K., (1998). "Efficient CuInS<sub>2</sub> Thin-Film Solar Cells Prepared by a Sequential Process." Semicond. Sci. Technol. **13**: 1456-1458.
- [Klenk '01] Klenk, R. (2001). "Characterization and Modelling of Chalcopyrite Solar Cells." Thin Solid Films **387**: 135-140.
- [Klenk '97] Klenk, R., Blieske, U., Dieterle, V., Ellmer, K., Fiechter, S., Hengel, I., Jäger-Waldau, A., Kampschulte, T., Kaufmann, Ch. Klaer, J., Lux-Steiner, M. Ch., Braunger, D., Hariskos, D., Ruckh, M., Schock, H. - W., (1997). "Properties of CuInS<sub>2</sub> thin films grown by a two step process without H<sub>2</sub>S." Solar Energy Mat. Solar Cells **49**: 349-356.
- [Knacke '91] Knacke, O., Kubaschewski, O., Hesselmann, K., (1991). Thermochemical properties of inorganic substances. New York, Springer.

- [Landolt-Börnstein '82a] Landolt-Börnstein (1982a). Semiconductors - Physics of II-VI Compounds. Berlin, Springer.
- [Landolt-Börnstein '82b] Landolt-Börnstein (1982b). "Semiconductors-Physics of Groupe IV Elements and III-V Compounds." **17a**.
- [Lewerenz '95] Lewerenz, H.-J., Jungbluth, H. (1995). Photovoltaik - Grundlagen und Anwendungen. Berlin, Springer.
- [Lindner '03] Lindner, S. (2003). ERDA-Untersuchungen atomarer Diffusionsprozesse in Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen. Berlin, FU-Berlin.
- [Lux-Steiner '91] Lux-Steiner, M. C. (1991). Synthese, Optoelektronische Eigenschaften und Anwendungen neuer Halbleiterkristalle. Konstanz, Universität Konstanz.
- [Mandel '64] Mandel, G., F.F., Morehead, P.R., Wagener, R.S. (1964). "Self-compensation limited conductivity in binary semiconductors, I. Theory + II. ZnSe + III. Expected correlations with fundamental parameters." Phys. Rev. **134+136 (1A,3A,4A)**: A1073+A300+A826.
- [Metzner '96] Metzner, H., Hahn, Th., Bremer, J. H., Conrad, J. (1996). "Epitaxial Growth of CuInS<sub>2</sub> on Sulphur Terminated Si (111)." Appl. Phys. Lett. **69**: 1900.
- [Moulder '92] Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P.E., Bomben, K. D., (1992). Handbook of X-ray Photoelektron spectroscopy. Eden Praire, Minnesota United States of America, Perkin-Elmer Corporation.
- [Muilenberg '79] Muilenberg, G. E. (1979). Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation.
- [Nadenau '00] Nadenau, V., Rau, U., Jasenek, A., Schock, H.W. (2000). "Electronic Properties of CuGaSe<sub>2</sub>-Based Heterojunction Solar Cells Part I. Transport Analysis." J. Appl. Phys. **87**: 584-593.
- [Nakada '99] Nakada, T. and A. Kunioka (1999). "Direct evidence of Cd diffusion into Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film during chemical bath deposition process of CdS films." Appl. Phys. Lett. **74(17)**: 2444-2446.
- [Neumann '84] Neumann, H., Bullet, D. W., Sommer, H., Tomlinson, R.D., John, W. (1984). "Valence bands of Cu-III-VI<sub>2</sub> chalkopyrites studied by photoemission spectra, and electronic calculations."
- [Okada '95] Okada, H., Kawanaka, T., Ohmoto, S., (1995). "Study on the ZnSe phase diagram by differential thermal analysis." J. Crystal Growth **165**: 31-36.
- [Padovani '66] Padovani, F. A. and R. Stratton (1966). "Field and thermionic-field emission in schottky barriers." Solid State Electronics **9**: 695-707.
- [Perez '03] Perez, M., I., (2003). Non destructive electrical and morphological Charakterization of chalcopyrite solar cells by infrared thermographical analysis. Universidad de Salamanca. Spain.
- [Potts '87] Potts, P. (1987). A Handbook of Silicate Rock Analysis. Glasgow, Blackie Academic & Professional.

- [Ramanathan '98b] Ramanathan, K., Wiesnar, H., Asher, S., Niles, D., Webb, J., Keane, J., Noufi, R., (1998b). A study of the CdS/CuIn(Ga)Se<sub>2</sub> interface in thin film solar cells. Mat. Res. Soc. Symp. Proc.
- [Rau '00] Rau, U., Janesec, A., Schock, H.W., Engelhardt, F., Meyer, T. (2000). "Electronic loss mechanisms in chalcopyrite based heterojunction solar cells." Thin Solid Films **361-362**: 298-302.
- [Rau '99] Rau, U. and H. W. Schock (1999). "Electronic Properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Heterojunction Solar-Recent Achievements, Current Understanding, and Future Challenges." Appl. Phys. A **69**: 131-147.
- [Razeghi '94] Razeghi, M. (1994). MOCVD technology and its application in Handbook on semiconductors. Amsrtdam, Elsevier.
- [Reimer '97] Reimer, L. (1997). Transmission Electron Microscopy. Berlin, Heidelberg, New York, Springer-Verlag.
- [Reiß '02] Reiß, J. (2002). Generation und Rekombination von Ladungsträgern in CuInS<sub>2</sub>-basierten Dünnschicht-Solarzellen, FU-Berlin.
- [Ruckh '94] Ruckh, M., D. Schmid, et al. (1994). "Photoemission Studies of the ZnO/CdS Interface." J. Appl. Phys. **76**: 5945.
- [Scheer '94a] Scheer, R., Lewerenz, H.-J. (1994a). "Photoemission study of evaporated CuInS<sub>2</sub> thin films. II. Electronic surface structure." J. Vac. Sci. Technol. A **12**: 56.
- [Scheer '94b] Scheer, R., I. Luck, et al. (1994b). Photoemission Study on CuInS<sub>2</sub> Thin Film for Efficient Solar Energie Conversion. 12th Eu PVSEC.
- [Schuler '02] Schuler, S. (2002). Transporteigenschaften und Defekte in polykristallinen CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten und Heterostrukturen, FU-Berlin.
- [Shay '72] Shay, J. L., Tell, B., Kasper, H. M., Schiavone, L. M. (1972). "p-d Hybridization of the Valence Bands of I-III-VI<sub>2</sub> Compounds." Physical Review B **5**(12): 5003.
- [Siebentritt '02] Siebentritt, S., Kampschulte, T., Bauknecht, A., Blieske, U., Harneit, W., Fiedeler, U., Lux-Steiner, M. C. (2002). "Cd-free buffer layers for CIGS solar cells prepared by a dry process." Solar Energy Mat. Solar Cells **70**: 447-457.
- [Siemer '01] Siemer, K., J. Klaer, et al. (2001). "Efficient CuInS<sub>2</sub> solar cells from a rapid thermal process (RTP)." Solar Energy Mat. Solar Cells **67**: 159-166.
- [Strub '03] Strub, E., Bohne, W., Lindner, S., Röhrich, J., (2003). "Possibilities and limitations of ERDA: example from the ERDA ToF set-up at the Hahn-Meitner-Institut." Surf. Interface Anal.: 1596-.
- [Studenikin '98] Studenikin, S. A., Golego, N., Cocivera, M., (1998). "Optical and electrical properties of undoped ZnO films grown by spray pyrolysis of zinc nitrate solution." J. Appl. Phys. **83**: 2104-2111.
- [Sze '81] Sze, S. M. (1981). Physics of Semiconductor Devices. New York, John Wiley and Sons.
- [Tober '99] Tober, S. (1999). Herstellung und Charakterisierung Von Dünnschicht-Solarzellen Auf der Basis Von CuGaSe<sub>2</sub> und CuInSe<sub>2</sub>. FU-Berlin.

- [Tyagi '92] Tyagi, M. S. (1992). "Introduction to Semiconductor Materials and Devices."
- [Williams '87] Williams, K. L. (1987). Introduction to X-Ray Spectrometry. London, Unwin Hyman Ltd.
- [Würfel '95] Würfel, P. (1995). Physik der Solarzellen. Heidelberg, Spektrum Akademischer Verlag.
- [Yamada '98] Yamada, A., S. Chaisitsak, Y. Ohtake and m. Konagai (1998). High efficiency Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells with novel ZnIn<sub>x</sub>Se<sub>y</sub> buffer layer. 2<sup>nd</sup> WCPEC, Vienna, Austria.
- [Yamamoto '96] Yamamoto, T., Katayama-Yoshida, (1996). "P-type doping of the group V elements in CuInS<sub>2</sub>." Jpn. J. Appl. Phys. **35**: L1562.





## Lebenslauf von Olga Papathanasiou

Geboren am 8.9.1968 in Bergneustadt, Deutschland.

Nationalität: deutsch / griechisch.

## Schulbildung

Besuch der Grundschule, Gymnasium und Lyzeum in Athen, Griechenland von 1974 bis 1987.

## Hochschulausbildung

- Erstimmatrikulation 4/92 an der TU Berlin mit Studiengang Geophysik (Diplom).
- 1/96 Erreichen des Vordiploms.
- 4/97 Wechsel des Studiums zu Energietechnik (Diplomingenieurin), weiterhin an der TU Berlin.
- 5/00 Studienarbeit im *Umweltmanagement* mit dem Thema „Bildungsbedarfsanalyse im Pilotprojekt für das Ökoaudit der TU Berlin“, bei Dr. E. Strecker / Prof. Fleischer.
- 4/01 Diplomarbeit im Institut für Festkörperphysik bei Prof. C. Thomsen über „Spektroskopische Untersuchungen an Polymeren, zur Erzeugung von OLEDs“.
- 11/01 Abschluss der Diplomprüfung
- Seit 02/02 Promotion im Hahn-Meitner-Institut / TU-Berlin, bei Prof. Martha Ch. Lux-Steiner und Prof. Felix Ziegler, über „MOCVD-ZnSe-Schichten für die Anwendung als Puffer in der CuInS<sub>2</sub>-Solarzellen“.

## Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

Teile meiner Doktorarbeit sind bereits veröffentlicht bzw. zur Veröffentlichung angenommen:

O. Papathanasiou, S. Siebentritt, W. Böhne, J. Klaer, I. Lauermann, K. Rahne, J. Röhrich, M. Rusu, E. Strub, M. Ch. Lux-Steiner, *Cd-free buffer layers for CuInS<sub>2</sub> solar cells prepared by a dry process*, 19<sup>th</sup> EU PVSEC, Paris, France, June 2004, S. 1951, Poster.

O. Papathanasiou, J. Albert, W. Böhne, W. Calvet, J. Klaer, K. Kristukat, I. Lauermann, S. Lindner, C. Pettenkofer, K. Rahne, J. Röhrich, S. Siebentritt, E. Strub, M. Ch. Lux-Steiner *Cd-freie Pufferschichten für die Anwendung in CuInS<sub>2</sub> Dünnschichtsolarzellen*, DPG-Frühjahrstagung, Regensburg, März 2004, Vortrag.



**Danke :))**

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mir bei dieser Arbeit geholfen haben.

Zuerst möchte ich mich ganz herzlich bei meinen Professoren, Frau Martha Ch. Lux-Steiner und Herr Felix Ziegler, bedanken.

Herrn Prof. Ziegler für das Interesse an dieser Arbeit, die vielen Diskussionen, für die Zeit, die er immer für mich hatte, und dafür, dass er mich bei meinen Entscheidungen unterstützte.

Frau Prof. Lux-Steiner für die freundliche und einfühlsame Aufnahme in ihre Arbeitsgruppe am HMI und dafür, dass sie in der leistungsorientierten Wissenschaftswelt immer den Weg der ehrlichen Wissenschaft weist.

Dr. Susanne Siebentritt für die Überlassung des Themas; den Optimismus beim Fortschreiten dieser Arbeit, die Teilnahme am NEBULES-Projekt; das gemeinsame Reisen, das Zimmerteilen, die Stadtbummelleien und das Schlemmern auf Projekttreffen und Konferenzen.

Herrn Overbeck für die „soft skills“. Uno, weil er nicht nach meinem Fuß schnappte.

Jürgen Albert, dem Meister des REM und Samurai der MOCVD, für das Betreuen der „Maschine“ und dafür, dass er mich am Leben ließ, als ich die „Glasröhrchen“ zerstörte.

Meinen Büromitbewohnern auf Zeit: Dr. Joachim Reiß mit der Mandelschokoladenlast, Dr. Ullrich Fiedler mit den tollen Nudeln- und Kartoffelsalatrezepten und natürlich dem begehrten Thorsten Rissom, dessen Sekretärin ich sein durfte!!!

Dr. Iver Lauermann für Igor, das gemeinsame XEUPES-Messen, die vielen Diskussionen und die geduldigen Telefonate :).

Der ERDA-Mannschaft: Dr. Wolfgang Bohne, Dr. Jörg Röhrich und insbesondere Dr. Erik Strub, für das Einführen in ihre durchaus spannende und komplizierte Messmethode und für das Mitmachendürfen bei einigen Strahlzeiten.

Jo Klaer und Norbert Blau für die vielen, vielen CIS-Absorber. Lieber Norbert Blau, noch mal

Dankeschön auch für die netten Gespräche beim Baden der Absorber in KCN und die Hilfe bei den IR-Thermographieaufnahmen.

Karola Kelch, Michael Kirsch und Timi Müchenberg für das Eine oder Andere bei >2000 Solarzellen.

Meiner besten Praktikantin Grit Dudeck für die Zeit des gemeinsamen Fiebers nach großen Wirkungsgraden.

Daniel Abou-Ras von ETH-Zürich für TEM, EDP und EDX-Tiefenprofile und die aufregenden Diskussionen.

Dr. Thomas Hahn für die vielen Päckchen mit epitaktischen  $\text{CuInS}_2$ -Schichten.

Herrn Lehmann unserem Kristallographieexperten, für das gemeinsamen Kopfzerbrechen über das hexagonale (?!?) ZnSe und die „seltsamen“ Gittermuster.

Dr. Bär (Markus) für die vielen Gespräche und das mehrfach Kopieren der Tabellen!

Lars Breuer, Bettina Günther, Roland Kunert, Christian Kristukat, meiner kleinen spanischen Schwester Multimedia Maria Machon, Dr. Johan Carlsson, Dr. Evi Rudigier, Dr. Erik Strub, Thorsten Rissom und ... Dr. Niklas Rega für die freundliche Teilnahme an den Korrekturlese-Partys und die leckere Schokolade und Jovana Djordjevic für die Pancakes und meine „PV-Sister“ Corinna Kleßmann für die Zahlen und die Musik ;).

Meinem besten Freund Christian Kristukat für das Retten der dicken He-Luftballons, und überhaupt ;)).

Dr. Niklas Rega für Alles und für das Korrekturlesen und „ich liebe dich auch“.

Josephina dafür, dass sie mich zu einer sehr stolzen Mutter macht und vieles vieles mehr!!!

Ich erkläre an Eides Statt, dass die vorliegende Dissertation in allen Teilen von mir selbständig angefertigt wurde und die benutzten Hilfsmittel vollständig angegeben wurden.  
Weiter erkläre ich, dass ich nicht schon anderweitig einmal die Promotionsabsicht angemeldet oder ein Promotionseröffnungsverfahren beantragt habe.

Berlin der 3.01.05

Olga Papathanasiou